

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-43615

(43) 公開日 平成5年(1993)2月23日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/42	M H U	8016-4 J		
C 0 9 J 129/10	J C U	6904-4 J		
163/00	J F P	8416-4 J		
// C 0 8 F 16/12	M L A	6904-4 J		
16/14	M K X	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-201849

(22) 出願日 平成3年(1991)8月12日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 松原 初

大阪府吹田市岸部北5-3-12-317

(72) 発明者 澤本 裕枝

大阪府大阪市城東区関目4-18-36-519

(54) 【発明の名称】 アルケニルエーテル化合物およびその用途

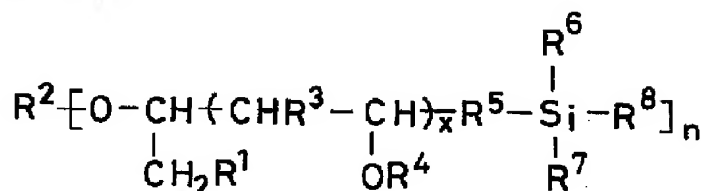
(57) 【要約】

\* 【構成】

【目的】 線状、三本鎖星型または四本鎖星型の新規アルケニル化合物、ならびにその用途を提供する。

【化1】

\*



(式中、 $R^1$  は水素原子またはメチル基、 $n$  は整数2、3または4、 $R^2$  は $n$ が2のとき二価の有機基、 $n$ が3のとき三価の有機基、 $n$ が4のとき四価の有機基、 $R^3$  は水素原子またはメチル基、 $R^4$  は一価の有機基、 $R^5$  は二価の有機基、 $R^6$ 、 $R^7$  および $R^8$  は、同一または異なり、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基

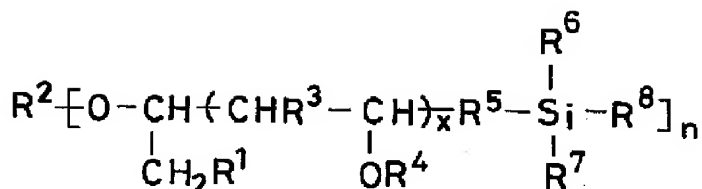
で、これらの少なくとも1つはアルコキシ基、 $x$  は1～10000、をそれぞれ意味する) で表されるアルケニルエーテル化合物、ならびにこれを含む接着剤組成物、感圧性接着剤組成物および室温硬化型樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式

\*【化1】

\*



(式中、 $R^1$  は水素原子またはメチル基、 $n$ は整数2、3または4、 $R^2$  は $n$ が2のとき二価の有機基、 $n$ が3のとき三価の有機基、 $n$ が4のとき四価の有機基、 $R^3$  は水素原子またはメチル基、 $R^4$  は一価の有機基、 $R^5$  は二価の有機基、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  は、同一または異なり、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基で、これらの少なくとも1つはアルコキシ基、 $x$ は1～10000、をそれぞれ意味する)で表されるアルケニルエーテル化合物。

【請求項2】 請求項1によるアルケニルエーテル化合物とエポキシ樹脂とからなる接着剤組成物。

【請求項3】 請求項1によるアルケニルエーテル化合物と(メタ)アクリル酸エステル共重合体とからなる感圧性接着剤組成物。

【請求項4】 請求項1によるアルケニルエーテル化合物と粘着付与物質とからなる感圧性接着剤組成物。

【請求項5】 請求項1によるアルケニルエーテル化合物からなる室温硬化型樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、線状ポリアルケニルエーテル、三本鎖星型ポリアルケニルエーテル、四本鎖星型ポリアルケニルエーテルなどの線状、三本鎖星型または四本鎖星型のアルケニル化合物に関し、ならびにアルケニルエーテル化合物を含む接着剤組成物、感圧性接着剤組成物および室温硬化型樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】アルケニルエーテルは、カチオン重合でのみ重合するが、通常のカチオン重合では生長する生長炭素カチオンが不安定で、移動や停止反応を抑制することが困難となり、分子量分布の狭いすなわちモノディスペースのポリマーやブロックコポリマーを生成し難いものであった。

【0003】ところが、本発明者らは、カチオン供給化合物であるHIと $I_2$ 、 $ZnI_2$ または金属ハライド( $ZnI_2$ 、 $ZnBr_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $SnI_2$ 、 $SnCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $BF_3 \cdot OEt_2$ 、 $SnCl_4$ )とからなるバイナリー開始剤を用いると、イソブチルビニ

ルエーテルがリビング重合し、分子量分布の狭いポリマーやブロックコポリマーを生成しうることを見出した(HI/ $I_2$ 系開始剤についてはMacromolecules, 1984, 17, 3, 265-272、HI/ $ZnI_2$ についてはMacromolecules, 1987, 20, 11, 2693-2696、HI/金属ハライドについてはMacromolecules, 1989, 22, 4, 1552-1557)。

【0004】線状ポリアルケニルエーテル、三本鎖スターポリマーまたは四本鎖スターポリマーは、1つの共通中心から両側へまたは放射状に伸びた枝分かれ鎖を二本、三本または四本持つ高分子であり、2つ、3つまたは4つの活性末端を持つポリマーであり、こうした特異な構造から来る物理特性を利用して種々の応用展開が可能となり、有用な高分子材料として期待される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記アルケニルエーテルのリビングカチオン重合では、開始剤となるのは1官能のアルケニルエーテルとカチオン供給化合物との付加体であって、これは1分子あたり1個の活性点しか生成しないので、上記線状ポリアルケニルエーテル、三本鎖スターポリマーまたは四本鎖スターポリマーの合成は不可能であった。

【0006】本発明の目的は、上記の点に鑑み、線状、三本鎖星型または四本鎖星型の新規アルケニル化合物を提供することにある。

【0007】本発明のいま1つの目的は、上記線状、三本鎖星型または四本鎖星型アルケニルエーテル化合物の用途として、これを含む接着剤組成物、感圧性接着剤組成物および室温硬化型樹脂組成物を提供することにある。

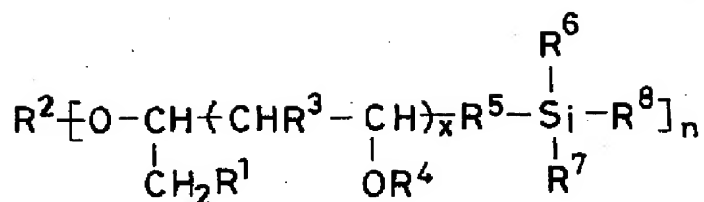
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明による線状、三本鎖星型または四本鎖星型のアルケニルエーテル化合物は、

一般式

【0009】

【化2】



【0010】(式中、 $R^1$  は水素原子またはメチル基、 $n$ は整数2、3または4、 $R^2$  は $n$ が2のとき二価の有機基、 $n$ が3のとき三価の有機基、 $n$ が4のとき四価の有機基、 $R^3$  は水素原子またはメチル基、 $R^4$  は一価の有機基、 $R^5$  は二価の有機基、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  は、同一または異なり、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基で、これらの少なくとも1つはアルコキシ基、 $x$ は1~10000、をそれぞれ意味する)で表される(以下、これを本発明アルケニルエーテル化合物という)。

【0011】本発明アルケニルエーテル化合物の構造式\*

\*の定義を詳述する。

【0012】 $R^1$  は水素原子またはメチル基である。

【0013】 $n$ は整数2、3または4である。

【0014】 $R^2$  として二価の有機基の具体例には下記表1および表2に示すものが挙げられる。

【0015】 $R^2$  として三価の有機基の具体例には下記表3~表8に示すものが挙げられる。

【0016】 $R^2$  として四価の有機基の具体例には下記表9および表10に示すものが挙げられる。

【0017】

【表1】

$R^1$ ; 水素原子 (-H)	
二官能アルケニルエーテル	$R^2$
2,2-ビス(4-ビニロキシエトキシフェニル)プロパン	$-CH_2CH_2O-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\overset{CH_3}{ }}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-OCH_2CH_2-$
2,2-ビス(4-ビニロキシエトキシカルボニルフェニル)プロパン	$-CH_2CH_2OOC-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\overset{CH_3}{ }}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-COOCH_2CH_2-$
1,4-ジビニロキシエトキシベンゼン	$-CH_2CH_2O-\text{C}_6\text{H}_4-OCH_2CH_2-$
1,3-ジビニロキシエトキシベンゼン	$-CH_2CH_2O-\text{C}_6\text{H}_4-OCH_2CH_2-$
1,2-ジビニロキシエトキシベンゼン	$-CH_2CH_2O-\text{C}_6\text{H}_4-OCH_2CH_2-$
1,4-ジビニロキシエトキシカルボニルフェニルベンゼン	$-CH_2CH_2OOC-\text{C}_6\text{H}_4-COOCH_2CH_2-$
1,3-ジビニロキシエトキシカルボニルフェニルベンゼン	$-CH_2CH_2OOC-\text{C}_6\text{H}_4-COOCH_2CH_2-$
1,2-ジビニロキシエトキシカルボニルフェニルベンゼン	$-CH_2CH_2OOC-\text{C}_6\text{H}_4-COOCH_2CH_2-$
1,4-ビス(ビニロキシ)ブタン	$-(CH_2)_4-$

【0018】

【表2】

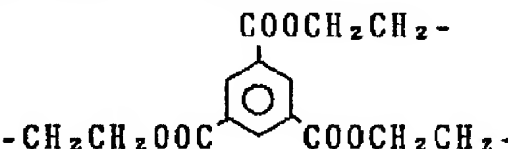
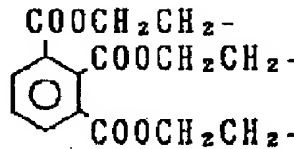
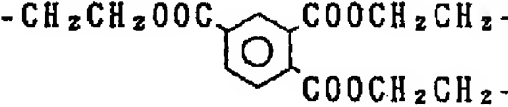
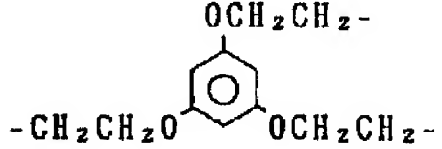
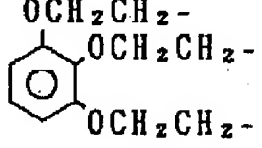
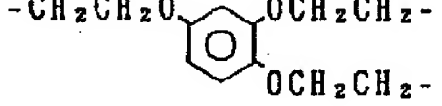
$R^1$  : メチル基 ( $-\text{CH}_3$ )

二官能アルケニルエーテル	$R^2$
2,2-ビス(4-プロペニロキシ エトキシフェニル)プロパン	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$
2,2-ビス(4-プロペニロキシ エトキシカルボニルフェニル)プロパン	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$
1,4-ジプロペニロキシエトキシ ベンゼン	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$
1,3-ジプロペニロキシエトキシ ベンゼン	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)-$
1,2-ジプロペニロキシエトキシ ベンゼン	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2-$
1,4-ジプロペニロキシエトキシ カルボニルフェニルベンゼン	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$
1,3-ジプロペニロキシエトキシ カルボニルフェニルベンゼン	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOCH}_2\text{CH}_2)-$
1,2-ジプロペニロキシエトキシ カルボニルフェニルベンゼン	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOCH}_2\text{CH}_2)_2-$
1,4-ビス(プロペニロキシ)ブタン	$-(\text{CH}_2)_4-$

【0019】

【表3】

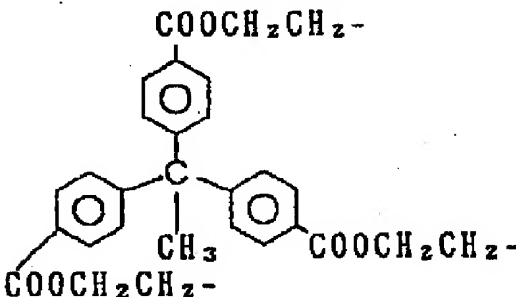
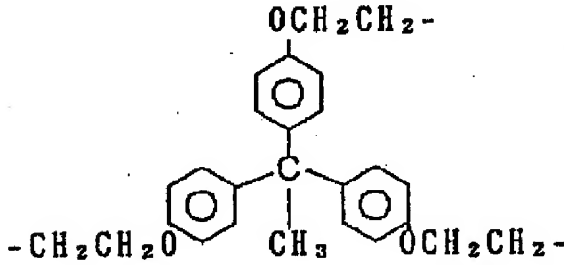
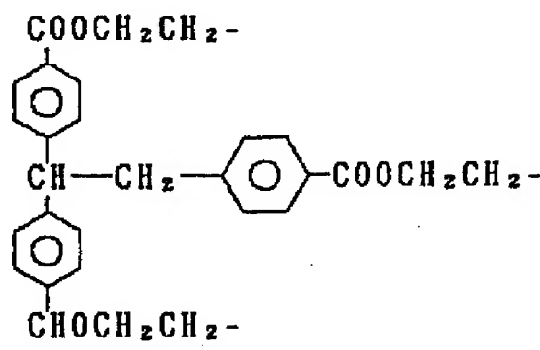
R<sup>1</sup>; 水素原子(-H)

三官能アルケ ニルエーテル	R <sup>2</sup>
1,3,5-ベンゼントリ カルボン酸トリビニロキ シエチル	
1,2,3-ベンゼントリ カルボン酸トリビニロキ シエチル	
1,3,4-ベンゼントリ カルボン酸トリビニロキ シエチル	
1,3,5-トリビニロキ シエトキシベンゼン	
1,2,3-トリビニロキ シエトキシベンゼン	
1,3,4-トリビニロキ シエトキシベンゼン	

【0020】

【表4】

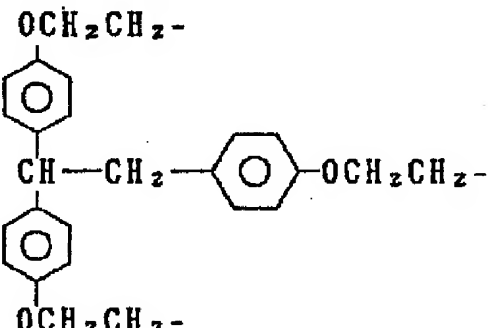
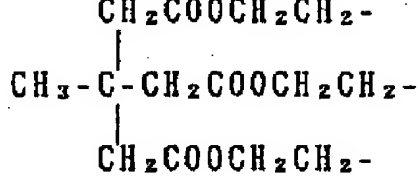
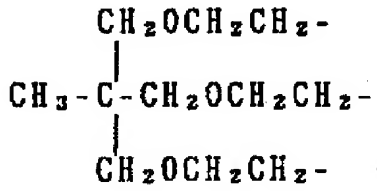
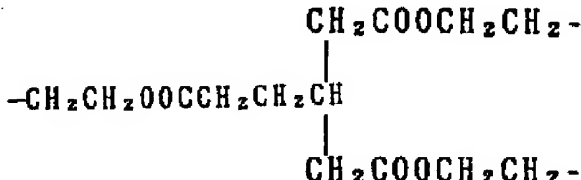
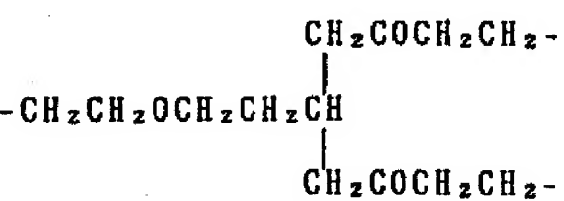
R<sup>1</sup>; 水素原子 (-H)

三官能アルケ ニルエーテル	R <sup>2</sup>
1,1,1-トリス(4- ビロキシエトキシカルボ ニルフェニル)エタン	
1,1,1-トリス(4- ビロキシエトキシフェニ ル)エタン	
1,1,2-トリス(4- ビロキシエトキシカルボ ニルフェニル)エタン	

【0021】

【表5】

R<sup>1</sup>: 水素原子(-H)

三官能アルケ ニルエーテル	R <sup>2</sup>
1,1,2-トリス(4- ビニロキシエトキシフェニ ル)エタン	
1,1,1-トリス(4- ビニロキシエトキシメカル ボニルメチル)エタン	
1,1,1-トリス(4- ビニロキシエトキシメチル) エタン	
1,1,2-トリス(4- ビニロキシエトキシカルボ ニルメチル)エタン	
1,1,2-トリス(4- ビニロキシエトキシメチル) エタン	

【0022】

【表6】



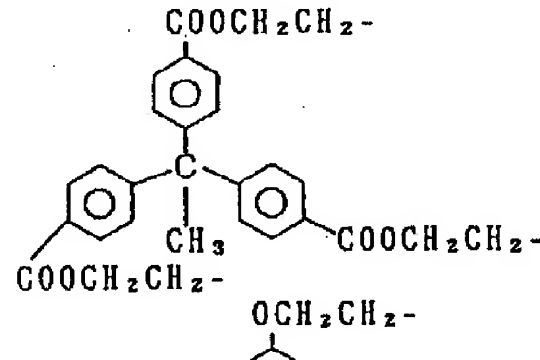
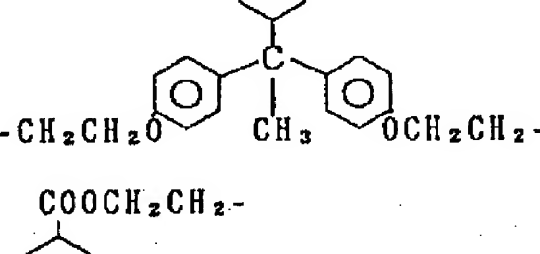
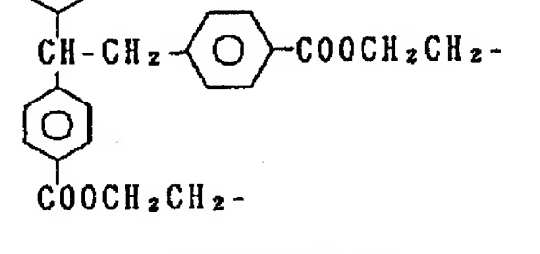
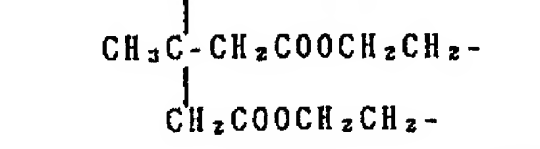
R<sup>1</sup>; メチル基(-CH<sub>3</sub>)

三官能アルケ ニルエーテル	R <sup>2</sup>
1,3,5-ベンゼントリ カルボン酸トリプロベニ ロキシエチル	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\   \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}- \end{array} \quad \text{COOCH}_2\text{CH}_2-$
1,2,3-ベンゼントリ カルボン酸トリプロベニ ロキシエチル	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\   \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,3,4-ベンゼントリ カルボン酸トリプロベニ ロキシエチル	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\   \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}- \end{array} \quad \text{COOCH}_2\text{CH}_2-$
1,3,5-トリプロベニ ロキシエトキシベンゼン	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\   \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}- \end{array} \quad \text{OCH}_2\text{CH}_2-$
1,2,3-トリプロベニ ロキシエトキシベンゼン	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\   \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,3,4-トリプロベニ ロキシエトキシベンゼン	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\   \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}- \end{array} \quad \text{OCH}_2\text{CH}_2-$

【0023】

40 【表7】

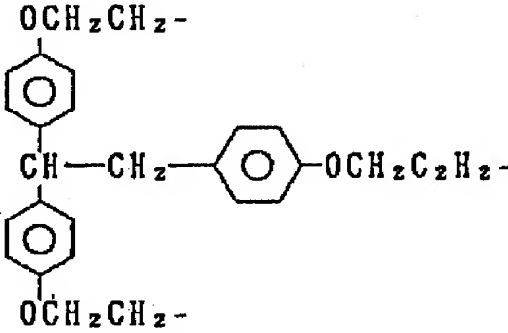
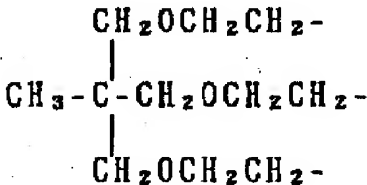
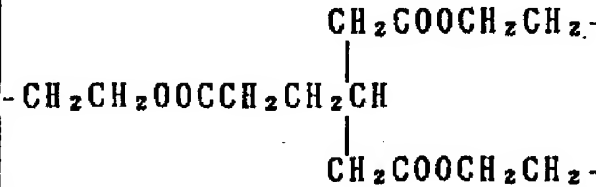
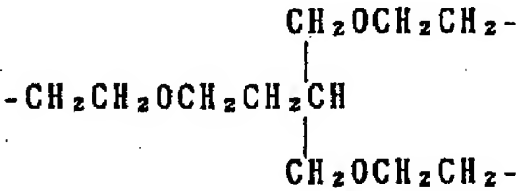
R<sup>1</sup>; メチル基 (-CH<sub>3</sub>)

三官能アルケ ニルエーテル	R <sup>2</sup>
1,1,1-トリス(4- プロペニロキシエトキシカ ルボニルフェニル)エタン	
1,1,1-トリス(4- プロペニロキシエトキシフ ェニル)エタン	
1,1,2-トリス(4- プロペニロキシエトキシカ ルボニルフェニル)エタン	
1,1,1-トリス(4- プロペニロキシエトキシカ ルボニルフェニル)エタン	

【0024】

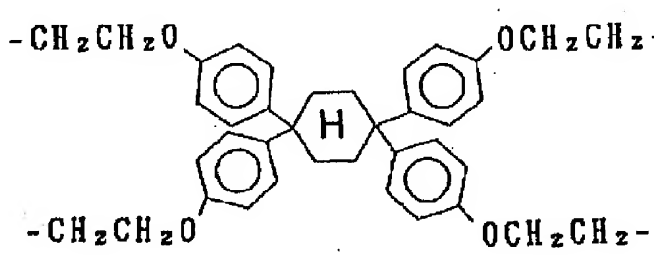
40 【表8】

R<sup>1</sup>; メチル基(-CH<sub>3</sub>)

三官能アルケ ニルエーテル	R <sup>2</sup>
1, 1, 2-トリス(4- プロベニロキシエトキシフ ェニル)エタン	
1, 1, 1-トリス(4- プロベニロキシエトキシメ チル)エタン	
1, 1, 2-トリス(4- プロベニロキシエトキシカ ルボニルメチル)エタン	
1, 1, 2-トリス(4- プロベニロキシエトキシメ チル)エタン	

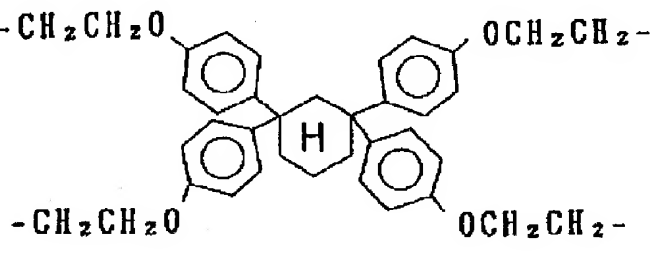
【0025】

【表9】

四官能アルケニルエーテル	$R^1$ ; -H 1, 1, 4, 4-テトラキス [4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル] シクロヘキサン $R^1$ ; -CH <sub>3</sub> 1, 1, 4, 4-テトラキス [4-(2-プロペニロキシ)エトキシフェニル] シクロヘキサン
$R^2$	

【0026】

【表10】

四官能アルケニルエーテル	$R^1$ ; -H 1, 1, 3, 3-テトラキス [4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル] シクロヘキサン $R^1$ ; -CH <sub>3</sub> 1, 1, 3, 3-テトラキス [4-(2-プロペニロキシ)エトキシフェニル] シクロヘキサン
$R^2$	

【0027】  $R^3$  は水素原子またはメチル基である。【0028】  $R^4$  は一価の有機基である。【0029】 一価の有機基を示す  $R^4$  としては、下記のものが例示される。【0030】 すなわち、メチル、エチル、 $n$ -プロピ

ル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、 $sec$ -ブチル、 $tert$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、イソペンチル、1, 2-ジメチルプロピル、 $n$ -ヘキシル、イソヘキシル、2-エチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、 $n$ -ヘプチル、イソヘプチル、 $n$ -オクチル、1-メチ

ルヘプチル、2-エチルヘキシル、n-ノニル、2-メチルオクチル、n-デシル、1-ペンチルヘキシル、4-エチル-1-メチルオクチル、n-ドデシル、n-テトラデシル、n-ヘキサデシル、n-オクタデシル、n-エイコシル、n-ドコシルなどのアルキル基：シクロヘキシルなどのシクロアルキル基：シクロヘキシルメチル、テルペニル、メンチル、ボルニル、イソボルニルなどのシクロアルキルアルキル基：ベンジル、p-メチルベンジル、p-クロロベンジル、p-フェニルベンジル、1-フェニルエチル、2-フェニルエチル、2-フェニルプロピル、3-フェニルプロピル、1, 1-ジメチルベンジル、ベンツヒドリル、3-フェニルプロパン-2-イルなどのアラルキル基：シンナミル、1-メチルシンナミル、3-メチルシンナミル、3-フェニルシンナミル、2-フェニルアリル、1-メチル-2-フェニルアリルなどのアリールアルケニル基：フェニル、o-トリル、m-トリル、p-トリル、p-tert-ブチルフェニル、メシチル、p-イソヘキシルフェニル、p-イソオクチルフェニル、o-クロロフェニル、m-クロロフェニル、p-クロロフェニル、o-プロモフェニル、m-プロモフェニル、p-プロモフェニル、o-メトキシフェニル、m-メトキシフェニル、p-メトキシフェニル、o-ニトロフェニル、m-ニトロフェニル、p-ニトロフェニル、2, 4-ジニトロフェニルなどのアリール基：1-クロロエチル、2-クロロエチル、2-プロモエチル、2-ヨードエチル、2-フルオロエチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、3-クロロプロピルなどのハロアルキル基：メトキシエチル、エトキシエチル、2-エトキシエトキシエチルなどのアルコキシアルキル基、フェノキシエチル、p-クロロフェノキシエチル、p-プロモフェノキシエチル、p-フルオロフェノキシエチル、p-メトキシフェノキシエチルなどのアリールオキシアルキル基：2-アセトキシエチル、2-ベンゾキシエチル、2-(p-メトキシベンゾキシ)エチル、2-(p-クロロベンゾキシ)エチルなどのアシルオキシアルキル基：2-フタルイミノエチル、2-(ジ-tert-ブチルカルボキシイミノ)エチルなどのイミノアルキル基：2-ジエチルマロニルエチル、2-ジフェニルマロニルエチルなどのマロニルアルキル基：2-アクリロキシエチル、2-メタクリロキシエチル、2-シンナミロキシエチル、2-ソルビロキシエチルなどのアリルオキシアルキル基等である。

【0031】二価の有機基 $R^5$ としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレンなどのアルキレン基：フェニレン、エチルフェニレンなどのアリーレン基が例示され、さらに3-アミノプロピル、3-アミノブチル、3-アミノフェニル、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピル、3-ピペラジノプロピル、3-アニリノプロピルなどの基の両端が結合手となされている、窒素原子を含む二価の有機基：3-メルカプトプロピルなどの基

の両端が結合手となされている、硫黄原子を含む二価の有機基などが例示される。

【0032】 $R^6$ 、 $R^7$  および $R^8$  で表されるアルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、1, 2-ジメチルプロピル、n-ヘキシル、イソヘキシル、2-エチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、n-ヘプチル、イソヘプチル、n-オクチル、1-メチルヘプチル、2-エチルヘキシル、n-ノニル、2-メチルオクチル、n-デシル、1-ペンチルヘキシル、4-エチル-1-メチルオクチル、n-ドデシル、n-テトラデシル、n-ヘキサデシル、n-オクタデシル、n-エイコシル、n-ドコシルなどが例示される。

【0033】 $R^6$ 、 $R^7$  および $R^8$  で表されるアリール基としては、フェニル、o-トリル、m-トリル、p-トリル、p-tert-ブチルフェニル、メシチル、p-イソヘキシルフェニル、p-イソオクチルフェニル、o-クロロフェニル、m-クロロフェニル、p-クロロフェニル、o-プロモフェニル、m-プロモフェニル、p-プロモフェニル、o-メトキシフェニル、m-メトキシフェニル、p-メトキシフェニル、o-ニトロフェニル、m-ニトロフェニル、p-ニトロフェニル、2, 4-ジニトロフェニルなどが例示される。

【0034】 $R^6$ 、 $R^7$  および $R^8$  で表されるアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、n-ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、1, 2-ジメチルプロポキシ、n-ヘキシルオキシ、イソヘキシルオキシ、2-エチルブトキシ、1, 3-ジメチルブトキシ、n-ヘプチルオキシ、イソヘプチルオキシ、n-オクチルオキシ、1-メチルヘプチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、n-ノニルオキシ、2-メチルオクチルオキシ、n-デシルオキシ、1-ペンチルヘキシルオキシ、4-エチル-1-メチルオクチルオキシ、n-ドデシルオキシ、n-テトラデシルオキシ、n-ヘキサデシルオキシ、n-オクタデシルオキシ、n-エイコシルオキシ、n-ドコシルオキシなどが例示される。

【0035】xは1~10000、好ましくは1~1000である。

【0036】つぎに、本発明によるアルケニルエーテルの製造法について説明する。

【0037】本発明アルケニルエーテルは、一般式

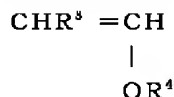
【0038】

【化3】



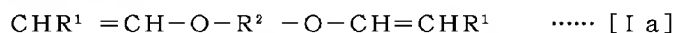
23

【0039】（式中、 $R^1$  は水素原子またはメチル基、 $n$ は整数2、3または4、 $R^2$  は $n$ が2のとき二価の有機基、 $n$ が3のとき三価の有機基、 $n$ が4のとき四価の有機基をそれぞれ意味する）で表わされる多官能アルケ\*

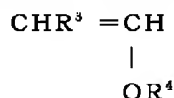


..... [II]

（式中、 $R^3$  は水素原子またはメチル基、 $R^4$  は一価の有機基をそれぞれ意味する）で表わされるオレフィン化合物を重合させ、ついでポリマー末端にアルコキシシリル基を導入することによって製造せられる。 ※



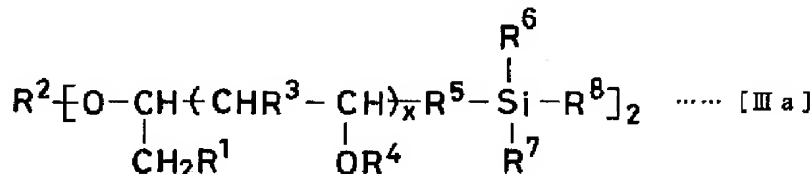
（式中、 $R^1$  は水素原子またはメチル基、 $R^2$  は二価の有機基をそれぞれ意味する）で表わされる二官能アルケ★



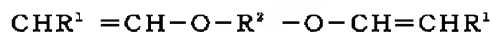
..... [IIa]

（式中、 $R^3$  は水素原子またはメチル基、 $R^4$  は一価の有機基をそれぞれ意味する）で表わされるアルケニルエーテルを重合させ、ついでポリマー末端にアルコキシ☆20

※【0040】本製造方法のうち、まず、線状化合物の製造方法について説明する。  
【0041】一般式  
☆シリル基を導入することによって、  
【0042】  
【化4】

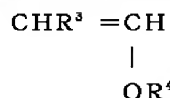


【0043】（式中、 $x$ は1~10000、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および $R^8$  は上記と同じ意味を有する）で表される線状アルケニルエーテルを製造する。 ◆30



..... [I b]

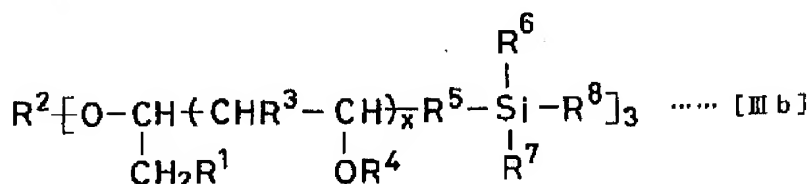
（式中、 $R^1$  は水素原子またはメチル基、 $R^2$  は三価の有機基をそれぞれ意味する）で表わされる三官能アルケニルエーテルとカチオン供給化合物との付加体を開始\*



..... [II]

（式中、 $R^3$  は水素原子またはメチル基、 $R^4$  は一価の有機基をそれぞれ意味する）で表わされるアルケニルエーテルを重合させ、ついでポリマー末端にアルコキシシリル基を導入することによって、 ※

40※一般式  
【0046】  
【化5】

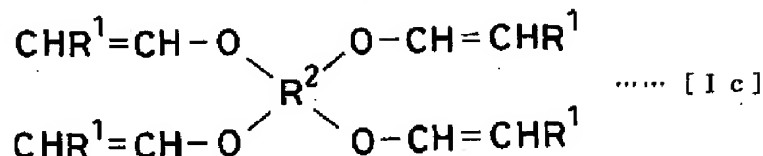


【0047】（式中、 $x$ は1~10000、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および $R^8$  は上記

と同じ意味を有する) で表される三本鎖星型アルケニルエーテルを製造する。

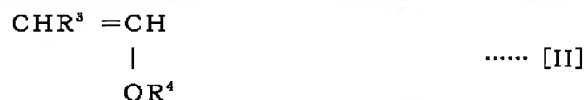
【0048】つぎに、四本鎖の星型化合物の製造方法について説明する。

\* 【0 0 4 9】一般式  
【0 0 5 0】  
【化6】



【0051】（式中、 $R^1$  は水素原子またはメチル基、 $R^2$  は四価の有機基をそれぞれ意味する）で表わされる※

※四官能アルケニルエーテルとカチオン供給化合物との付加体を開始剤として、一般式

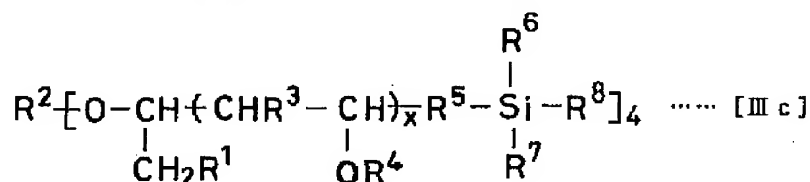


(式中、 $R^3$  は水素原子またはメチル基、 $R^4$  は一価の有機基をそれぞれ意味する) で表わされるアルケニルエーテルを重合させ、ついでポリマー末端にアルコキシ★

★シリル基を導入することによって、一般式

【0052】

【化7】



【0053】(式中、 $x$  は 1 ~ 10000、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  は上記と同じ意味を有する) で表される四本鎖星型アルケニルエーテルを製造する。

【0054】線状化合物の製造において、二官能アルケ  
ニルエーテル [I a] の具体例は、前記表 1 ~ 2 に記載 30  
したものである。

【0055】三本鎖星型化合物の製造において、三官能アルケニルエーテル〔I b〕の具体例は、前記表3～8に記載したものである。

【0056】二官能アルケニルエーテル〔I a〕および三官能アルケニルエーテル〔I b〕のうち、基R<sup>2</sup>がエーテル結合を有する化合物は、たとえば、対応する二官能アルコールおよび三官能アルコールをそれぞれジメチルスルフォキシド中で水酸化ナトリウムの存在下にクロロエチルビニルエーテルまたはクロロエチルプロペニルエーテルと反応させることにより得られる。

【0057】また、二官能アルケニルエーテル〔I a〕および三官能アルケニルエーテル〔I b〕のうち、基R<sup>2</sup>がエステル結合を有する化合物は、たとえば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルまたは2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテルをトルエン中で水酸化ナトリウムないしは水素化ナトリウムによりナトリウム塩とし、これに対応する三官能カルボン酸クロライドと反応させることにより得られる。

【0058】四本鎖星型化合物の製造において、四官能 50

アルケニルエーテル [I c] の具体例は、前記表 9 ~ 10 に記載したものである。

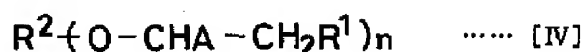
【0059】四官能アルケニルエーテル〔Ic〕は、たとえば、テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサンを、ジメチルスルフォキシド中、水酸化ナトリウムの存在下でクロロエチルビニルエーテルまたはクロロエチルプロピルエーテルと反応させることにより得られる。

【0060】本製造方法において、カチオン供給化合物の例としては、 $\text{CF}_3\text{COOH}$ 、 $\text{CCl}_3\text{COOH}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 、 $\text{HCOOH}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{HOPO}(\text{OC}_4\text{H}_7)_2$ 、 $\text{HOPO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{HOPO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{HI}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ などが挙げられる。

【0061】本方法では、多官能アルケニルエーテル〔I〕とカチオン供給化合物との付加体、すなわち二官能アルケニルエーテル〔I a〕とカチオン供給化合物との付加体、三官能アルケニルエーテル〔I b〕とカチオン供給化合物との付加体、または四官能アルケニルエーテル〔I c〕とカチオン供給化合物との付加体を開始剤として用いる。カチオン供給化合物をHAとして表すと、この付加体は、一般式

【0 0 6 2】

【化8】



【0063】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $n$  は前記と同意味を有し、 $A$  はカチオン供給化合物のカチオン供給残部を意味する) で表わされる。

【0064】この付加体 [IV] の一般的合成法としては、窒素気流下において、室温で、四塩化炭素、 $n$ -ヘキサン、トルエンなどの不活性溶媒(好ましくは重合反応溶媒と同種のもの)中に多官能アルケニルエーテル [I] を溶解させ、ここにカチオン供給化合物  $HA$  を当量加えて反応させる方法が例示される。使用される二官能アルケニルエーテル [Ia] とカチオン供給化合物  $HA$  とのモル比は実質的に1:2であり、三官能アルケニルエーテル [Ib] とカチオン供給化合物  $HA$  とのモル比は実質的に1:3であり、四官能アルケニルエーテル [Ic] とカチオン供給化合物とのモル比は実質的に1:4である。反応温度は通常-90℃~100℃の範囲で適宜設定される。反応圧力は通常は常圧であるが、加圧にすることも可能である。反応時間は10秒~24時間、好ましくは5分~1時間である。この合成法によると、反応は速やかに進行して定量的に上記付加体 [IV] の溶液が得られる。さらに、この溶液から付加体 [IV] を単離してもよいが、これを単離せず上記溶液の状態

で重合に供することもできる。

【0065】ポリマーの重合度は、オレフィン化合物 [II] と付加体 [IV] とのモル比(100%重合率)で決まるので、付加体 [IV] の使用量は重要である。所望する重合度に応じてオレフィン化合物 [II] と付加体 [IV] とのモル比を決めることにより、分子量の設定がなし得る。このモル比は二本鎖星型化合物を得る場合には2以上、三本鎖星型化合物を得る場合には3以上、四本鎖星型化合物を得る場合には4以上で、所望重合度に応じて適宜決められる。

【0066】アルケニルエーテル [II] は単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0067】アルケニルエーテル [II] を用いる方法においては、重合(リビング重合)を促進させるための方法をとることが好ましく、その方法として、次の二方法がある。

【0068】第一の方法は、生長炭素カチオンをルイス塩基で保護することにより副反応を防ぎ、有機アルミニウムを触媒としてリビング重合を行なう方法であり、第二の方法は、生長炭素カチオンに対する対アニオンの求核性をルイス酸によって調整し、副反応を防ぎ、リビング重合を行なう方法である。

【0069】これらの方法をさらに詳細に説明する。

【0070】第一の方法では、ルイス塩基の存在下、触媒として下記一般式 [V] で表わされる有機アルミニウムを用いる。

【0071】 $R^3$ ,  $AlX_r$ , ..... [V]

(式中  $R^3$  は一価の有機基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $r$  および  $s$  は整数で、 $r+s=3$ 、かつ、 $0 \leq r$

$< 3$ 、 $0 \leq s < 3$  の関係にある。) 有機アルミニウム化合物 [V] の例としては、たとえば、トリクロロアルミニウム、トリプロモアルミニウム、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、エチルアルミニウムジヨード、エチルアルミニウムジフルオリド、メチルアルミニウムジクロリド、メチルアルミニウムジプロミド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミドなどが挙げられる。これらの有機アルミニウム化合物は単独で用いても二種以上の組合せで使用してもよく、その使用量は、一般にモル比でオレフィン [II] /有機アルミニウム化合物 [V] = 2~10000の範囲、好ましくは10~5000の範囲である。

【0072】また、共存するルイス塩基の具体例としては、たとえば、酢酸エチル、酢酸  $n$ -ブチル、酢酸フェニル、安息香酸エチル、 $p$ -クロロ安息香酸エチル、 $p$ -メチル安息香酸エチル、 $p$ -メトキシ安息香酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソプロピル、酢酸  $t$ -ブチルなどのエステル化合物: 1, 4-ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジ- $n$ -ヘキシルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ- $n$ -ブチルエーテル、メトキシトルエン、プロピレンオキシド、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、アセタールなどのエーテル化合物: ピリジン、2, 6-ジメチルピリジン、2-メチルピリジン、2, 4, 6-トリメチルピリジン、2, 4-ジメチルピリジン、2, 6-ジ- $t$ -ブチルピリジンなどのピリジン誘導体が挙げられる。

【0073】これらのルイス塩基は、単独でまたは二種以上の組合せで使用することができる。また、これらはバルク状態で或いは不活性溶媒中の溶液状態で使用できる。またこれらのルイス塩基はルイス塩基の使用量とアルケニルエーテル [I] の使用量との次の関係の範囲でルイス塩基の塩基性に応じた量で反応系に添加される。

【0074】 $0.001 \leq$  ルイス塩基の使用量 / 多官能アルケニルエーテル [I] の使用量  $\leq 100$

上記の関係において、ルイス塩基の使用量と多官能アルケニルエーテル [I] の使用量の比が、0.001未満の場合、および100を超える場合には完全なリビング系になり難く好ましくない。

【0075】第二の方法では、生長炭素カチオンに対する対アニオンを適度に活性化するのにルイス酸を用いるものであるが、そのルイス酸の例としては、ヨウ素、ハロゲン化亜鉛 (II)、ハロゲン化スズ (II) などが挙げられ、特に、 $I_2$ 、 $ZnI_2$ 、 $ZnBr_2$ 、 $ZnCl_2$



29

$I_2$ 、 $SnI_2$ 、 $SnCl_2$  が好適に用いられる。このルイス酸は単独または二種以上の組合せで用いられる。その使用量は、一般にモル比で多官能アルケニルエーテル [I] / ルイス酸が2~100000の範囲、好ましくは10~10000の範囲となる量である。

【0076】本発明において、重合反応形態としては、通常、溶液重合法が採用されるが、バルク重合法その他も採用可能である。溶液重合においては、溶媒として、 $n$ -ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、四塩化炭素、塩化エチレンなどの不活性溶媒が用いられる。その反応温度は通常-40℃~100℃の範囲で適宜設定される。反応圧力は通常は常圧であるが、加圧にすることも可能である。反応時間は3秒~7日、好ましくは1分~24時間である。

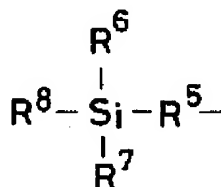
【0077】ポリマー末端へのアルコキシシリル基の導入方法としては、つぎの3つの方法が例示される。

【0078】i) 停止剤として、

一般式

【0079】

【化9】



【0080】(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  はそれぞれ上記と同じ意味を有する) で表わされるアルコキシシリル基を有するものを用いて、重合反応を停止させる。

【0081】このような停止剤としては、以下の物質が挙げられる：

3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、4-アミノブチルトリエトキシシラン、P-アミノフェニルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルジメチルシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、P-アミノフェニルトリエトキシシラン、3-ピペラジノプロピルトリエトキシシラン、3-ピペラジノプロピルメチルジメトキシシラン、P-アミノフェニルメチルジメトキシシラン、P-アミノフェニルジメチルジエトキシシラン、P-アミノフェニルジメチルメトキシシラン、P-アミノフェニルジメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミン類。

【0082】ジメトキシ-3-メルカプトプロピルメチ

30

ルシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのチオール類。および

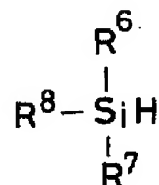
P-トリメトキシシリルフェニルリチウム、P-メチルジメトキシシリルフェニルリチウム、P-トリエトキシシリルフェニルリチウム、P-メチルジエトキシシリルフェニルリチウムなどのリチウム塩。

【0083】P-トリメトキシシリルフェニルマグネシウムブロミド、P-メチルジメトキシシリルフェニルマグネシウムブロミド、P-トリエトキシシリルフェニルマグネシウムブロミド、P-メチルジエトキシシリルマグネシウムブロミドなどのグリニユール試薬などがあげられる。

【0084】ii) 第2の方法では、ポリマー末端に不飽和基を導入した後、この不飽和基に白金系触媒の存在下に

【0085】

【化10】



【0086】(式中、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  はそれぞれ上記と同じ意味を有する) で表される水素化ケイ素化合物を反応させる。

【0087】ポリマー末端に不飽和基を導入する方法としては、アリル基のような不飽和基を有するアミン類、チオール類またはリチウム塩で重合を停止する方法や、重合をメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコールで停止した後、ポリマー末端に生成したアセタール基を酸触媒により脱アルコールする方法がある。停止剤としてメタノールを用いる場合、これにアンモニア水を併用するのが好ましい。アンモニアは有機アルミニウム [V] ルイス酸および金属ハロゲン化合物の活性を失活させる働きを有する。カチオン供給化合物HAに対する重合停止剤のモル比は1~10000、好ましくは1~1000である。

【0088】本発明アルケニルエーテル化合物における重合度 $x$ は1~10000、好ましくは4~5000、さらに好ましくは10~1000の範囲である。

【0089】本発明アルケニルエーテル化合物の重量平均分子量 $M_w$ と数平均分子量との比 $M_w/M_n$ は好ましくは1~1.3である。

【0090】本発明アルケニルエーテル化合物は、大気中の湿分により架橋硬化するため、使用する時まで湿分のない状態下に保存する方が好ましい。

【0091】つぎに、本発明アルケニルエーテル化合物の用途について説明する。

【0092】a) 本発明アルケニルエーテル化合物の

第1の用途は、無溶剤で基材に塗布し、硬化前は優れた粘着性を有し、硬化後は強力な接着剤となりうる接着剤組成物に関する。

【0093】従来、建築材料、電子材料、自動車部品等の分野に使用されている接着剤は、ゴム系接着剤等溶剤を含むものが多い。しかし、使用された溶剤の大気汚染、火災の危険性、人体への毒性等の問題からこれらの接着剤を無溶剤化することが望ましい。

【0094】これらの要望に対し、多くの無溶剤型接着剤が開発されている。たとえば、ポリオレフィン系樹脂のホットメルト型接着剤と、エポキシ樹脂やウレタン樹脂等を主体とする無溶剤型反応性接着剤についての報告がなされている。

【0095】しかしながら、前者においては仮接着することができず、後者においては主剤と硬化剤の二液タイプのものが多く、作業性が悪く、また、仮接着することもできない等の欠点がある。

【0096】本発明によれば、無溶剤型であって、硬化前は粘着力と接着強度のバランスがとれ、硬化後の剥離接着強度が大きい接着剤が提供せられる。

【0097】本発明による接着剤組成物は、本発明アルケニルエーテル化合物とエポキシ樹脂とからなる。

【0098】本発明による接着剤組成物においては、本発明アルケニルエーテル化合物としては、上記停止剤として先に例示したアミン類やチオール類を用いてポリマーの末端にアルコキシシリル基を導入したものが好ましい。こうしたアルケニルエーテル化合物ではアミノ基やチオールがエポキシ樹脂と反応し、強固な架橋体を生成する。

【0099】本発明の組成物を硬化させるに当って、硬化を促進する触媒を用いた方がよく、触媒としてはシラノール縮合触媒が有効に使用され、特に、スズのカルボン酸塩（たとえば、三共有機（株）のSB-65、DTL、No2377、RG-40FT、およびジブチルスズフタレート系触媒）が好ましい。

【0100】エポキシ樹脂は、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するものであり、たとえばビスフェノールA型、ビスフェノールF型、あるいはテトラプロモビスフェノールA型のエポキシ樹脂およびその水素添加物、脂肪族エポキシ樹脂、ポリグリコール型エポキシ樹脂、ポリブタジエン変型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂等である。

【0101】エポキシ樹脂の配合割合は、本発明アルケニルエーテル化合物100重量部に対して好ましくは5~100重量部、さらに好ましくは10~80重量部である。エポキシ樹脂の配合量が過少であると硬化が不十分となり、過多であると低温で流動しやすくなる。

【0102】また、硬化温度、硬化時間を変化するために、N、N'-ジメチルアニリン、N、N'-ジメチルパラトルイジン、トリエチルアミン、トリエタノールア

ミン、トリエチレントトラミン、イソホロンジアミン、2, 4, 6-トリリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、トリメチレントトラミン、アンカミン、ジシアンジアミド等の硬化助剤を添加してもよい。

【0103】本発明による接着剤組成物には、充填剤、粘着付与剤、可塑剤、老化防止剤等の添加剤を任意に加えることも可能である。

【0104】b) 本発明アルケニルエーテル化合物の第2の用途は、粘着性、接着性および凝集力に優れた感圧性接着剤に関するものである。

【0105】従来、感圧性接着剤としては、天然ゴムないし合成ゴムを主体とし、粘着付与樹脂、軟化剤、充填剤等を配合してなるゴム系感圧性接着剤と、アクリル酸エステルを主単量体としてアクリル酸に代表される極性単量体を共重合せしめたアクリル系感圧性接着剤が包装用、文具用、医療用、工業用などに広く用いられている。

【0106】このうち、ゴム系のものは比較的多くの被着体に接着可能であるという利点をもつ反面、主成分のゴムのジエン部分の二重結合のために耐久性（耐候性、耐熱性）に乏しく、永久または半永久接着分野には用いられないという欠点があった。

【0107】一方、アクリル系のものは、その優れた耐候性の特徴を生かして近年益々多くの用途に用いられている。しかしながら、アクリル系の場合、従来の重合技術、塗布技術上の問題から、その重量平均分子量は10万以下にする必要があった。よって、アクリル系感圧性接着剤はその粘着性、接着性に優れたものを得ることは可能であるが、保持力すなわち凝集力は非常に乏しいもののしか得られなかった。

【0108】この凝集力欠如を補う手段として、湿分によって架橋する組成物をアクリル共重合体に添加することが考えられる。

【0109】本発明によれば、上記従来のアクリル系感圧性接着剤の欠点を解消し、適正な架橋構造に至らしめ、粘着性、接着性および凝集力に優れた感圧性接着剤組成物が提供せられる。

【0110】本発明による感圧性接着剤組成物は、本発明アルケニルエーテル化合物と（メタ）アクリル酸エステル共重合体とからなる。

【0111】本発明の組成物を硬化させるに当って、硬化を促進する触媒を用いた方がよく、触媒としてはシラノール縮合触媒が有効に使用され、特に、スズのカルボン酸塩（たとえば、三共有機（株）のSB-65、DTL、No2377、RG-40FT、およびジブチルスズフタレート系触媒）が好ましい。

【0112】（メタ）アクリル酸エステルを重合構成単位として含む共重合体における（メタ）アクリル酸エステルとしては、たとえば、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレー

ト、イソアミルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、β-ヒドロキシエチルアクリレート、β-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリプロピレングリコールアクリレート、メチルメタクリレート、メチルアクリレートなどが挙げられる。さらに、上記主単量体と共重合しうる単量体、たとえばスレチン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリルアミド、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸等を共重合せしめてもよい。

【0113】(メタ)アクリル酸エステル共重合体の配合割合は、本発明アルケニルエーテル化合物100重量部に対して好ましくは5~1000重量部、さらに好ましくは10~100重量部である。(メタ)アクリル酸エステル共重合体の配合量が過少であると強度が不十分となり、過多であると硬化が不十分となる。

【0114】本発明による感圧性接着剤配合組成物には、粘着付与樹脂、充填剤、可塑剤、老化防止剤等の添加剤を任意に加えることも可能である。

【0115】c) 本発明アルケニルエーテル化合物の第3の用途は、無溶剤で基材に塗布し、基材上で水分に触れて硬化するタイプである。凝集力、粘着性および耐久性にすぐれた感圧性接着剤に関する。

【0116】従来のゴム系ないしアクリル系の感圧性接着剤は、いずれも有機溶剤に溶解したものであるため、これを基材に塗布する場合、溶剤の除去ないし回収にコストがかかるという難点がある。そのため、無溶剤型の感圧性接着剤が望まれる。

【0117】本発明によれば、無溶剤型であって、凝集力、粘着性および耐久性に優れた感圧性接着剤組成物が提供せられる。

【0118】本発明による感圧性接着剤組成物は、本発明アルケニルエーテル化合物と粘着付与物質とからなる。

【0119】本発明の組成物を硬化させるに当って、硬化を促進する触媒を用いた方がよく、触媒としてはシラノール縮合触媒が有効に使用され、特に、スズのカルボン酸塩(たとえば、三共有機(株)のSB-65、DTL、No2377、RG-40FT、およびジブチルスズフタレート系触媒)が好ましい。

【0120】粘着付与樹脂としては、ロジン系(ロジン、変性ロジン、重合ロジン、部分水添ロジン、完全水添ロジンエステル、ロジングリセリンエステル)、ポリテルペン系(αピネン重合体、βピネン重合体、テルペン-フェノール共重合体、αピネン-フェノール共重合体)および石油樹脂(インデン、スチレン、メチルインデン、α-メチルスチレン、イソプレン、シクロペンタ

ジエン、1,3-ペンタジエン、1-ペンテン、2-ペンテン、ジシクロペンタジエン、1,3-ペンタジエンの単独および共重合体)などが挙げられる。これら粘着付与樹脂は、1種類のみで使用してもよいし、2種類以上使用してもよい。

【0121】粘着付与物質の配合割合は、本発明アルケニルエーテル化合物100重量部に対して好ましくは5~100重量部、さらに好ましくは10~80重量部である。粘着付与樹脂の配合量が過少であると、粘着性が不十分となり、過多であると低温で流動する。

【0122】本発明による感圧性接着剤組成物には、充填剤、可塑剤、老化防止剤等の添加剤を任意に加えることも可能である。

【0123】d) 本発明アルケニルエーテル化合物の第4の用途は、水分に触れると弾性体へ室温硬化しうる室温硬化型樹脂組成物に関する。同組成物は室温硬化型弾性シーリング剤として利用しうるものである。

【0124】シリコーン系室温硬化型弾性シーリング材は、シリコーン系のものと変性シリコーン系のものに大別されるが、これらには多くの問題がある。シリコーン系シーリングに関しては、塗料ののりが悪く、かつシリコーンが基剤へ滲み出すことによる汚染が著しい。また、プロピレンオキシド重合体からなる変性シリコーン系に関しては、ガラス面に対する接着性が太陽光により著しく悪化するためにガラスには使用できない(特公昭61-18570号、特公昭61-18582号、および日本シーリング工業会：シーリング材ハンドブック参照)。

【0125】本発明によれば、高性能の室温硬化性樹脂組成物が提供せられる。

【0126】本発明による室温硬化型樹脂組成物は、本発明アルケニルエーテル化合物を主構成成分として含むものである。

【0127】本発明の組成物を硬化させるに当って、硬化を促進する触媒を用いた方がよく、触媒としてはシラノール縮合触媒が有効に使用され、特に、スズのカルボン酸塩(たとえば、三共有機(株)のSB-65、DTL、No2377、RG-40FT、およびジブチルスズフタレート系触媒)が好ましい。

【0128】本発明組成物に種々の充填剤を添加することにより、強度の高い硬化組成物が得られる。充填剤としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、含水ケイ酸、無水ケイ酸、ケイ酸カルシウム・シリカ、カーボンブラック、二酸化チタン、クレイ、タルクなどが挙げられる。これら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上使用してもよい。

【0129】また本発明組成物に可塑剤を添加することにより、硬化物の伸びを大きくしたり、充填剤を多く混入できる。可塑剤としては、リン酸トリブチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル、フタル酸ジオクチ

ル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル等のフタル酸エステル、グリセリンモノオレイン酸エステル等の脂肪族塩基酸エステル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-n-ヘキシル等の脂肪族二塩基酸エステル、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチラート等の二価アルコールエステル、アセチルクエン酸トリブチル等のオキシ酸エステル、塩素化パラフィン、アビエチン酸メチルなどが挙げられる。これらは単独または2以上の組み合わせで使用できる。

【0130】本発明組成物には、顔料、老化防止剤等の添付剤を任意に加えることも可能である。

【0131】本発明によって得られる組成物は弾性シーリング材として有用であり、建築用、自動車用のシーリング材として用いることができる。

【0132】

【発明の効果】本発明によれば、二本、三本または四本の均一長さの鎖を有し、かつ、分子量分布の狭い線状化合物ないし星型化合物を得ることができる。

【0133】本発明によれば、無溶剤型であって、硬化前は粘着力と接着強度のバランスがとれ、硬化後の剥離接着強度が大きい接着剤を得ることができる。

【0134】本発明によれば、適正な架橋構造を有し、粘着性、接着性および凝集力に優れた感圧性接着剤組成物を得ることができる。

【0135】本発明によれば、無溶剤型であって、凝集力、粘着性および耐久性に優れた感圧性接着剤組成物を得ることができる。

【0136】さらに、本発明によれば、高性能の室温硬化性樹脂組成物を得ることができる。

【0137】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。以下の実施例において、モル濃度（モル/1）は重合反応系の全容量に対する使用化合物のモルを示し、重量平均分子量Mw、数平均分子量Mn、および比Mw/Mnは、光散乱ゲルパーミエーション・クロマトグラフィGPC（東ソー製、“LS8000システム”、カラム；昭和電工製“ポリスチレンゲルKF-802、KF-803、KF-804”；内径8mm、長さ300mm）により求めた。ポリマーの化学構造は<sup>1</sup>H-NMR（日本電子製GSX-270、270MHz）により決定した。赤外吸収は赤外分光光度計（日立製作所製、“270-30”）で、融点は微量融点測定機（柳本製作所製、“MP-S3”）でそれぞれ測定した。

【0138】各実施例で用いた多官能アルケニルエーテル[I]とカチオン供給化合物との付加体は、室温で、窒素気流下で、十分に精製乾燥した不活性溶媒（重合反応溶媒と同種のもの）中に多官能アルケニルエーテル[I]を溶解し、ここにカチオン供給化合物HAを当量加え、15分間攪拌することにより調製したものである。得られた付加体は、単離せずに、溶液状態で重合反

応に供した。

【0139】なお、参考例1~3は多官能アルケニルエーテルの調製に関し、実施例1~19は本発明アルケニルエーテル化合物の調製に関し、実施例20~27および比較例1~4は接着剤組成物に関し、実施例28~35および比較例5~8は感圧性接着剤組成物に関し、実施例36~44および比較例9~10はもう1つの感圧性接着剤組成物に関し、実施例45~53および比較例11~12は室温硬化型樹脂組成物に関する。

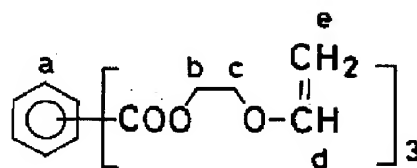
【0140】参考例1（三官能アルケニルエーテルの調製）

コンデンサーと攪拌機を備えたガラス製三つ口フラスコ中で、窒素雰囲気下にトルエン50mlに2-ヒドロキシエチルビニルエーテル9.96g（113ミリモル）を溶解させ、溶液に水素化ナトリウム粉末2.71g（113ミリモル）を添加し、液を室温で1時間攪拌した。ついで、この液にトリメチン酸クロリド10.0g（33.7ミリモル）とテトラ-n-ブチルアンモニウムクロリド0.5gを加え、80℃で4時間反応を行なった。反応混合物をジエチルエーテルで抽出処理した後、抽出液を乾燥し、粗結晶を得た。これをトルエン/ヘキサン（1:1）で再結晶し、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸トリ（2-ビニロキシ）エチル（表3の1番目の化合物）を得た。収率：62%、融点：32~34℃（淡黄色結晶）、赤外吸収スペクトル(Nujol)： $\nu_{C=C}=1620\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{P-H}=830\text{cm}^{-1}$ 。

【0141】<sup>1</sup>HNMRスペクトル（270MHz, CDCl<sub>3</sub>）の測定値：

【0142】

【化11】



【0143】

δ(ppm)：ピーク c 4.00 (t, 6H, -CH<sub>2</sub>-)

e 4.00と4.15 (dd, 6H, =CH<sub>2</sub>)

b 4.50 (t, 6H, -CH<sub>2</sub>-)

d 6.30 (dd, 3H, =CH)

a 8.80 (s, 3H, 芳香族)

参考例2（三官能アルケニルエーテルの調製）

コンデンサーと攪拌機を備えたガラス製三つ口フラスコ中で、窒素雰囲気下にジメチルスルフォキシド75mlに1,1,1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン10.0g（32.6ミリモル）を溶解させ、溶液に水酸化ナトリウム粉末23.5g（587ミリモル）を添加し、液を75℃で3時間攪拌した。ついで、この液

37

に 2-クロロエチルビニルエーテル 5.9 g (58.7 mmol) を加え、80℃で 5 時間反応を行なった。反応混合物を参考例 1 と同様に精製処理し、1, 1, 1-トリリス〔4-(2-ピニロキシ)エトキシフェニル〕エタン (表 4 の 2 番目の化合物) を得た。収率: 62%、融点: 92~93℃ (淡黄色結晶)、赤外吸収スペ\*

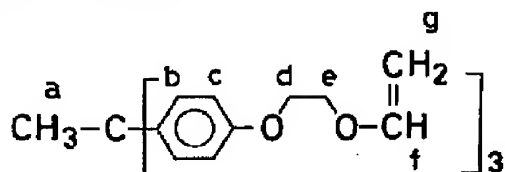
38

\*クトル(Nujol) :  $\nu_{C=C} = 1620 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{P-H} = 830 \text{ cm}^{-1}$ .

【0144】<sup>1</sup>H NMRスペクトル (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>) の測定値:

【0 1 4 5】

【化 1 2】



【0 1 4 6】

$\delta$  (ppm) : ピーク a      2.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

d 4.00 (t, 6H,  $-\text{CH}_2-$ )

e 4.15 (t, 6H,  $-\text{CH}_2-$ )

g 4.00と4.25 (d d, 6 H, =CH<sub>2</sub> )

f 6.50 (d d, 3 H, =CH)

b 6.80 (d, 6H, 芳香族)

c 7.00 (d, 6 H, 芳香族)

参考例 3 (四官能アルケニルエーテルの調製)

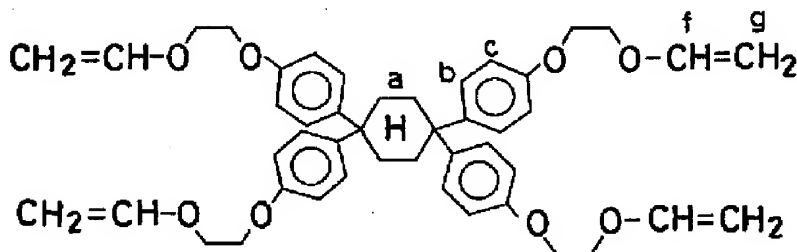
コンデンサーと攪拌機を備えたガラス製三つロフラスコ  
中で、窒素雰囲気下にてジメチルスルフォキシド75ml  
に1, 1, 4, 4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニ  
ル)シクロヘキサン10.0g(22.1ミリモル)を※

※溶解させ、溶液に水酸化ナトリウム粉末21.2g(530ミリモル)を添加し、液を75℃で3時間攪拌した。ついで、この液に2-クロロエチルビニルエーテル53.9ml(530ミリモル)を加え、80℃で5時間反応を行なった。反応混合物を参考例1と同様に精製処理し、1,1,4,4-テトラキス[4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル]シクロヘキサン(表9の1番目の化合物)を得た。収率:48%、融点:137.

5~139℃ (淡黄色結晶)、赤外吸収スペクトル(Nujol) :  $\nu_{C=C} = 1620\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{P-H} = 830\text{cm}^{-1}$ 。

【0 1 4 7】

【化 13】



【0148】<sup>1</sup>H NMRスペクトル (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>) の測定値:

$\delta$  (ppm) : ピーク a 2.25 (m, 8 H, シクロヘキサ  
ン環)

d 4.00 (t, 8 H,  $-\text{CH}_2-$ )

e 4.15 (t, 8 H,  $-\text{CH}_2-$ )

g 4.00と4.25 (d d, 8H, =CH<sub>2</sub> )

f 6.50 (d d, 4 H, =CH)

b 6.80 (d, 8 H, 芳香族)

c 7.00 (d, 8 H, 芳香族)

### 实施例 1

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥した *n*-ヘキサン 1.5 ml 中に、イソブチルビニルエーテルを 2.0 ml (3.0 モル/l) 溶解し、そこへ 0.5 ml (1.2 モル/l) の 1,4-ジオキサンを添加し、溶液の温度を 0℃ に保持した。そこへ、*n*-ヘキサンで希釈した 1,1,1-トリス[4-(2-ビニロキシ)エトキシ]

フェニル] エタン (参考例 2 の化合物) とトリフルオロ酢酸 ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) との付加体 0.5 ml (1.7 ミリモル/l)、およびエチルアルミニウムジクロリドのヘキサン溶液 0.5 ml (5.0 ミリモル/l) をこの順で添加して重合を開始し、0℃で 3 時間重合を継続した。その後、1 ml の 3-ビペラジノプロピルメチルジメトキシシランの添加により重合を停止し、反応混合物から溶媒などを留去して、粘稠な液体を回収した。

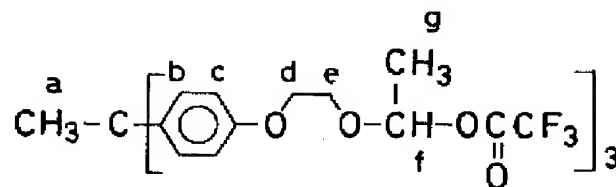
【0149】その結果、各末端にメチルジメトキシシリル基を有する三本鎖星型ポリイソブチルビニルエーテル ( $M_n = 1.6 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n = 1.04$ ) が得られた。この  $M_n$  の値は、付加体 1 分子から三本の鎖分子が生成するとした計算値  $1.8 \times 10^5$  とよく一致した。

【0150】 $^1\text{H}$ NMRスペクトル (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) の測定値:

＜三官能性開始劑＞

【0151】

【化14】



【0152】

 $\delta$  (ppm) : ピーク g 1.50 (s, 9H, CH<sub>3</sub>)a 2.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)d + e 4.00 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-)

f 6.15 (q, 3H, CH)

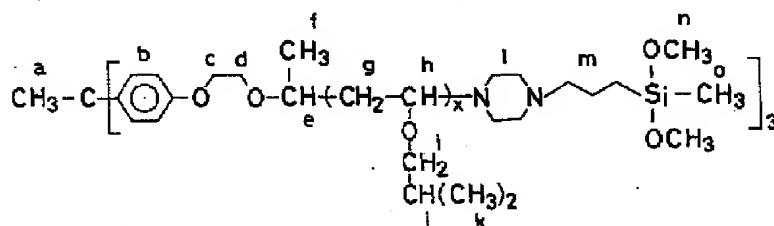
\* b 6.70 (d, 6H, 芳香族)

c 6.90 (d, 6H, 芳香族)

10 &lt;末端アルコキシシリル三本鎖ポリビニルエーテル&gt;

【0153】

\* 【化15】



【0154】

 $\delta$  (ppm) : ピーク o 1.00 (9H, CH<sub>3</sub>)m 0.50~2.50 (18H, -CH<sub>2</sub>-)k 0.90 (18xH, CH<sub>3</sub>)f 1.20 (9H, CH<sub>3</sub>)g + j 1.40~2.00 (9xH, -CH<sub>2</sub>-)a 2.10 (3H, CH<sub>3</sub>)

l 2.50 (24H, ピペラジン環)

d, e, h, i 3.00~4.00

n 3.55 (18H, OCH<sub>3</sub>)c 4.10 (6H, -CH<sub>2</sub>-)

b 6.75~7.00 (12H, 芳香族)

実施例2

実施例1と同様の操作で重合を行ない、その後、1ml※

20※のP-アミノフェニルメチルジメトキシシリルの添加により重合を停止し、反応混合物から溶媒などを留去して、粘稠な液体を回収した。

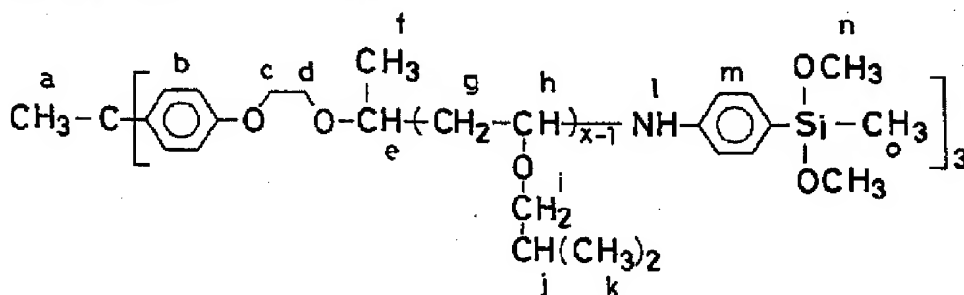
【0155】その結果、各末端にメチルジメトキシシリル基を有する三本鎖星型ポリイソブチルビニルエーテル (Mn=1.6×10<sup>5</sup>、Mw/Mn=1.04) が得られた。このMnの値は、付加体1分子から三本の鎖分子が生成するとした計算値1.8×10<sup>5</sup>とよく一致した。

【0156】<sup>1</sup>H NMRスペクトル (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>) の測定値:

&lt;末端アルコキシシリル三本鎖ポリビニルエーテル&gt;

【0157】

【化16】



【0158】

 $\delta$  (ppm) : ピーク o 1.00 (9H, CH<sub>3</sub>)k 0.90 (18xH, CH<sub>3</sub>)f 1.20 (9H, CH<sub>3</sub>)g + j 1.40~2.00 (9xH, -CH<sub>2</sub>-)a 2.10 (3H, CH<sub>3</sub>)

d, e, h, i, l 3.00~4.00

n 3.55 (18H, OCH<sub>3</sub>)c 4.10 (6H, -CH<sub>2</sub>-)

b 6.75~7.00 (12H, 芳香族)

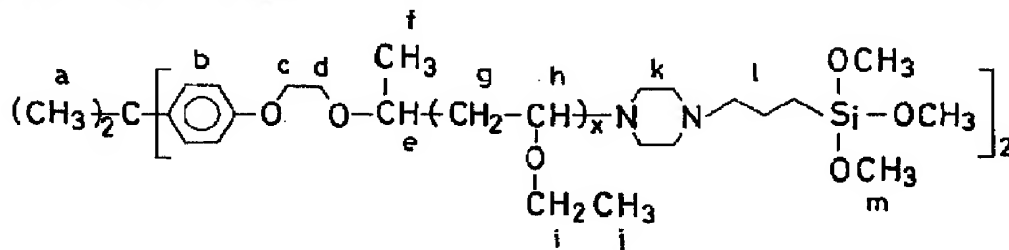
m 7.30 (12H, 芳香族)

実施例3

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したトルエン50ml中に、エチルビニルエーテルを50ml溶解し、そこへ25mlの1,4-ジオキサンを添加し、溶液の温度を0℃に保持した。そこへトルエンで希釈した2,2-ビス

41

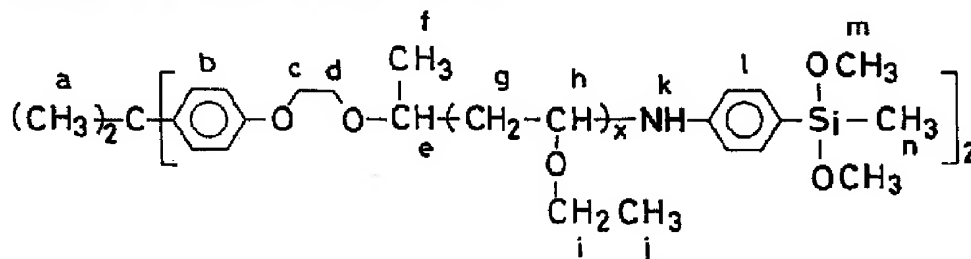
(4-ビニロキシエトキシフェニル) プロパン (表1の1番目の化合物) とトリフルオロ酢酸 ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) との付加体の1モル/1のトルエン溶液5ml、およびエチルアルミニウムジクロリドの1モル/1のヘキサン溶液5mlをこの順で添加して重合を開始し、0℃で3時間重合を継続した。その後、1mlの3-ピペラジノプロピルトリメトキシシランの添加によって重合を停止し、反応混合液から溶媒などを留去したところ、粘稠な液体を得た。その結果、両末端にトリメトキシシリル\*



【0161】 $\delta$  (ppm) : ピーク 1 0.50~2.50 (12 H,  $-\text{CH}_2-$ )  
 f 1.20 (6 H,  $\text{CH}_3$ )  
 j 1.20 (6 x H,  $\text{CH}_3$ )  
 g 1.40~2.00 (4 x H,  $-\text{CH}_2-$ )  
 a 2.10 (6 H,  $\text{CH}_3$ )  
 k 2.50 (16 H, ピペラジン環)  
 d, e, h, i 3.00~4.00  
 m 3.55 (18 H,  $\text{OCH}_3$ )  
 c 4.10 (4 H,  $-\text{CH}_2-$ )  
 b 6.75~7.00 (8 H, 芳香族)

## 実施例4

実施例3と同様の操作で重合を行ない、その後、1ml ※30



【0165】 $\delta$  (ppm) : ピーク n 1.00 (6 H,  $\text{CH}_3$ )  
 f 1.20 (6 H,  $\text{CH}_3$ )  
 j 1.20 (6 x H,  $\text{CH}_3$ )  
 g 1.40~2.00 (4 x H,  $-\text{CH}_2-$ )  
 a 2.10 (6 H,  $\text{CH}_3$ )  
 d, e, h, i, l 3.00~4.00  
 m 3.55 (12 H,  $\text{OCH}_3$ )  
 c 4.10 (4 H,  $-\text{CH}_2-$ )  
 b 6.75~7.00 (8 H, 芳香族)  
 m 7.30 (8 H, 芳香族)

## 実施例5

42

\*ル基を持つポリエチルビニルエーテル ( $M_n=7400$ ,  $M_w/M_n=1.03$ ) が得られた。

【0159】 $^1\text{H}$ NMRスペクトル (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) の測定値:

<末端アルコキシシリル・テレケリックポリビニルエーテル>

【0160】

【化17】

※のP-アミノフェニルメチルジメトキシシランの添加により重合を停止し、反応混合物から溶媒などを留去して、粘稠な液体を回収した。

【0162】その結果、両末端にメチルジメトキシシリル基を持つポリエチルビニルエーテル ( $M_n=7400$ ,  $M_w/M_n=1.03$ ) が得られた。

【0163】 $^1\text{H}$ NMRスペクトル (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) の測定値:

<末端アルコキシシリル・テレケリックポリビニルエーテル>

【0164】

【化18】

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したn-ヘキサン1.5ml中に、イソブチルビニルエーテルを2.0ml (3.0モル/1) 溶解し、そこへ0.5ml (1.2モル/1) の1,4-ジオキサンを添加し、溶液の温度を0℃に保持した。そこへn-ヘキサンで希釈した1,3,5-ベンゼントリカルボン酸トリ(2-ビニロキシエチル) (参考例2の化合物) とトリフルオロ酢酸 ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) との付加体0.5ml (1.7ミリモル/1)、およびエチルアルミニウムジクロリドのヘキサン溶液0.5ml (5.0ミリモル/1) をこの順で添加して重合を開始し、0℃で3時間重合を継続した。その後、1mlのP-アミノフェニルメチルジメトキシシ

ランの添加によって重合を停止し、反応混合液から溶媒などを留去して、粘稠な液体を回収した。

【0166】その結果、各末端にメチルジメトキシシリル基を持つ三本枝星型ポリイソブチルビニルエーテル ( $M_n = 1.6 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n = 1.04$ ) が得られた。この  $M_n$  の値は、付加体1分子から三本の側鎖分子が生成するとして計算値  $1.8 \times 10^5$  とよく一致\*

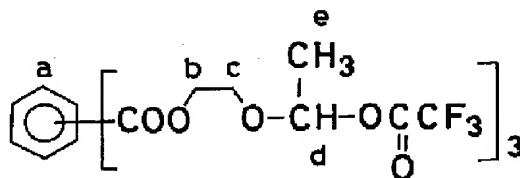
\*した。

【0167】 $^1\text{H}$ NMRスペクトル (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) の測定値:

<三官能開始剤>

【0168】

【化19】



【0169】 $^1\text{H}$ NMR

$\delta$  (ppm) : ピーク e 1.50 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ )

c 4.00 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ )

b 4.50 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ )

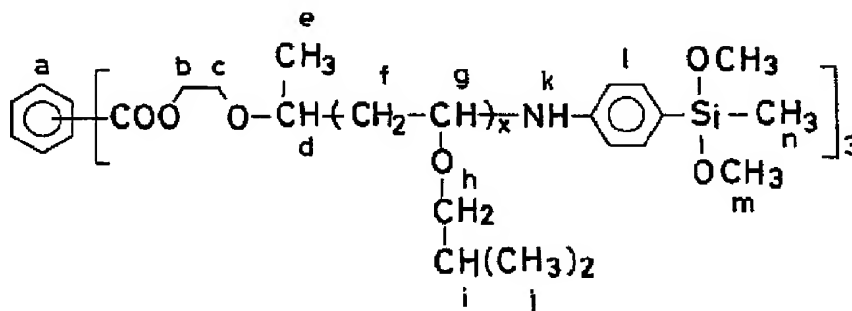
d 6.10 (q, 3H, CH)

※ a 8.80 (s, 3H, 芳香族)

<末端アルコキシシリル三本鎖ポリビニルエーテル>

【0170】

【化20】



【0171】

$\delta$  (ppm) : ピーク n 1.00 (9H,  $\text{CH}_3$ )

j 1.20 (18xH,  $\text{CH}_3$ )

f + i 1.40~2.00 (9xH,  $-\text{CH}_2-$ , CH)

c, d, g, h, k 3.00~4.00

m 3.55 (18H,  $\text{OCH}_3$ )

b 4.50 (6H,  $-\text{CH}_2-$ )

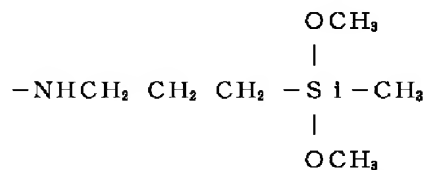
l 7.30 (12H, 芳香族)

a 8.80 (3H, 芳香族)

#### 実施例6

実施例1と同様の操作で重合を行ない、その後、1mlのアリルアミンの添加により重合を停止したところ、各末端にアリル基を持つ三本鎖ポリイソブチルビニルエーテル ( $M_n = 1.6 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n = 1.03$ ) が得られた。ここに、メチルジメトキシシラン1.0g

と、塩化白金酸のイソプロパノール・テトラヒドロフラン溶液1.0ml (塩化白金酸0.001gを含む) とを加え、80℃で3時間反応させた。その結果、各末端に、



基を持つ下記構造式の三本枝星型ポリイソブチルビニルエーテルが得られた。

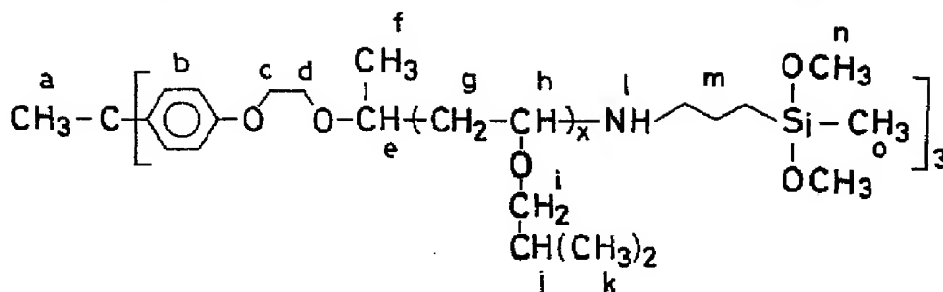
【0172】

【化21】



45

46



【0173】 $\delta$  1.00 (9H,  $\text{CH}_3$ )  
 m 0.50~2.50 (18H,  $-\text{CH}_2-$ )  
 $\delta$  (ppm) : ピーク k 0.90 (18xH,  $\text{CH}_3$ )  
 f 1.20 (9H,  $\text{CH}_3$ )  
 g+j 1.40~2.00 (9xH,  $-\text{CH}_2-$ )  
 a 2.10 (3H,  $\text{CH}_3$ )  
 d,e,h,i,l 3.00~4.00  
 n 3.55 (18H,  $\text{OCH}_3$ )  
 c 4.10 (6H,  $-\text{CH}_2-$ )  
 b 6.75~7.00 (12H, 芳香族)

## 実施例7

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したトルエン50ml中に、イソブチルビニルエーテルを50ml (3.0モル/1) 溶解し、そこへ25mlの1,4-ジオキサンを添加し、溶液の温度を0℃に保持した。そこへ、トルエンで希釈した1,1,4,4-テトラキス[4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル]シクロヘキサンとトリフルオロ酢酸 ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) との付加体の1モル/1のトルエン溶液5ml (40ミリモル/1)、およびエチルアルミニウムジクロリドの1モル/1のヘキサン溶液5mlをこの順で添加して重合を開始し、0℃で30分重合を継続した。その後、1mlの3-ピペラジノプロピルメチルジメトキシシランの添加により重合を停止し、反応混合液から溶媒などを留去したところ、粘稠な液体を得た。

10\* 【0174】 こうして、各末端にメチルジメトキシシリル基を持つ四本鎖ポリイソブチルビニルエーテル ( $M_n = 7400$ ,  $M_w/M_n = 1.05$ ) が得られた。

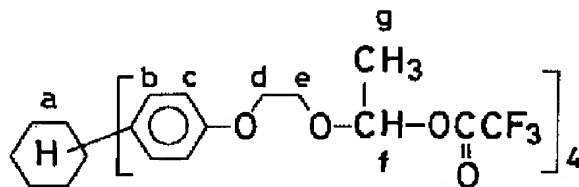
【0175】  $^1\text{H}$ NMRスペクトル (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) の測定値:

<四官能開始剤>

【0176】

【化22】

20



【0177】

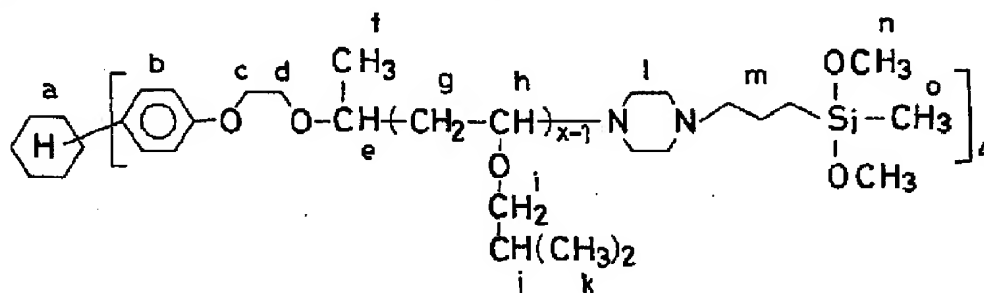
$\delta$  (ppm) : ピーク g 1.50 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ )  
 a 2.25 (m, 8H, シクロヘキサン環)  
 d+e 4.00 (m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ )  
 f 6.15 (q, 4H, CH)  
 b 6.70 (d, 8H, 芳香族)  
 c 6.90 (d, 8H, 芳香族)

<末端アルコキシシリル四本鎖ポリイソブチルビニルエーテル>

【0178】

【化23】

\*



【0179】  $\delta$  (ppm) : ピーク m 0.50~2.50 (24H,  $-\text{CH}_2-$ )  
 k 0.90 (24xH,  $\text{CH}_3$ )  
 o 1.00 (12H,  $\text{CH}_3$ )  
 f 1.20 (12H,  $\text{CH}_3$ )  
 g+j 1.40~2.00 (12xH,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}-$ )

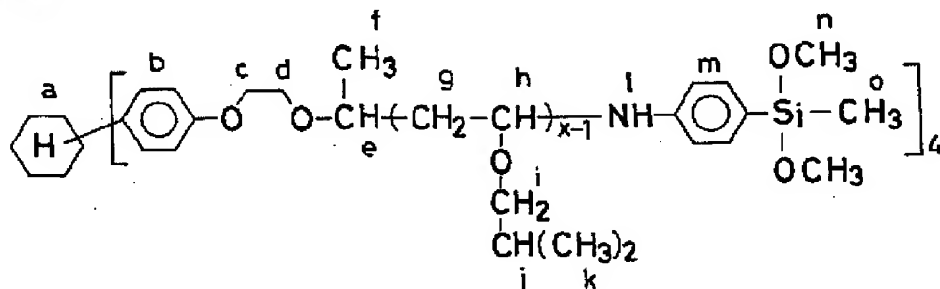
a 2.10~2.40 (8H, シクロヘキサン環)  
 l 2.50 (32H, ピペラジン環)  
 d,e,h,i 3.00~4.00  
 n 3.55 (24H,  $\text{OCH}_3$ )  
 c 4.10 (8H,  $-\text{CH}_2-$ )  
 b 6.75~7.00 (16H, 芳香族)

50 実施例8

47

実施例7と同様の操作で重合を行ない、その後、1mlのp-アミノフェニルメチルジメトキシシランの添加により重合を停止し、反応混合物から溶媒などを留去して、粘稠な液体を回収した。

【0180】その結果、各末端にメチルジメトキシシリル基を持つ四本鎖ポリイソブチルビニルエーテル (Mn\*)



【0183】 $\delta$  (ppm) : ピーク k 0.90 (24 x H, CH<sub>3</sub>)

o 1.00 (12 H, CH<sub>3</sub>)

f 1.20 (12 H, CH<sub>3</sub>)

g + j 1.40~2.00 (12 x H, -CH<sub>2</sub>-)

a 2.10~2.40 (8 H, シクロヘキサン環)

d, e, h, i, l 3.00~4.00

n 3.55 (24 H, OCH<sub>3</sub>)

c 4.10 (8 H, -CH<sub>2</sub>-)

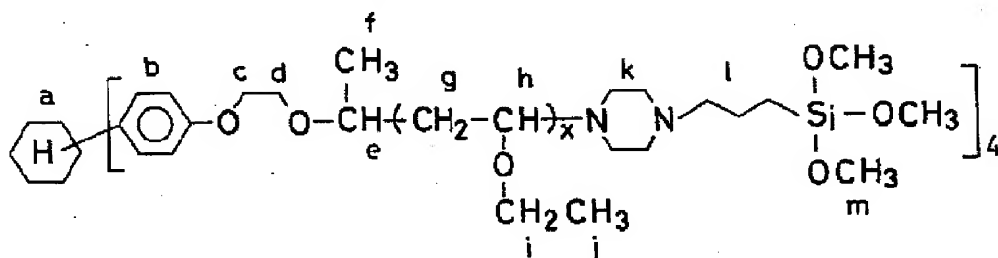
b 6.75~7.00 (16 H, 芳香族)

m 7.30 (16 H, 芳香族)

#### 実施例9

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したトルエン50ml中に、エチルビニルエーテルを50ml (4.2モル/l) 溶解し、そこへ25mlの1,4-ジオキサンを添加し、溶液の温度を0℃に保持した。そこへ、トルエンで希釈した1,1,4,4-テトラキス[4-(2-ブ

ロペニロキシ) エトキシフェニル] シクロヘキサンとト※



【0186】 $\delta$  (ppm) : ピーク l 0.50~2.50 (24 H, -CH<sub>2</sub>-)

f 1.20 (12 H, CH<sub>3</sub>)

g + j 1.40~2.00 (20 x H, -CH<sub>2</sub>-)

a 2.10~2.40 (8 H, シクロヘキサン環)

k 2.50 (32 H, ピペラジン環)

d, e, h, i 3.00~4.00

m 3.55 (36 H, OCH<sub>3</sub>)

c 4.10 (8 H, -CH<sub>2</sub>-)

\* = 7100, Mw/Mn = 1.04) が得られた。

【0181】<sup>1</sup>H NMRスペクトル (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>) の測定値 : <末端アルコキシシリル四本鎖ポリイソブチルビニルエーテル>

【0182】

【化24】

20

※リフルオロ酢酸 (CF<sub>3</sub>COOH) との付加体の1モル/lのトルエン5ml (40ミリモル/l)、およびエチルアルミニウムジクロリドの1/lのヘキサン溶液5ml (40ミリモル/l) をこの順で添加して重合を開始し、0℃で3日間重合を継続した。その後、1mlの3-ピペラジノプロピルトリメトキシシランの添加により重合を停止し、反応混合液から溶媒などを留去したところ、粘稠な液体を得た。その結果、各末端にトリメトキシシリル基を持つ四本鎖ポリエチルビニルエーテル (Mn = 7200, Mw/Mn = 1.04) が得られた。

【0184】<sup>1</sup>H NMRスペクトル (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>) の測定値 :

<末端アルコキシシリル四本鎖ポリエチルビニルエーテル>

【0185】

【化25】

30

#### 実施例10

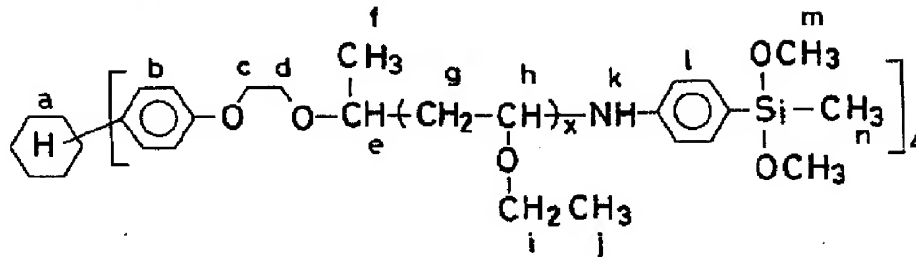
実施例9と同様の操作で重合を行ない、その後、1mlのp-アミノフェニルメチルジメトキシシランの添加により重合を停止し、反応混合物から溶媒などを留去して、粘稠な液体を回収した。

【0187】その結果、各末端にメチルジメトキシシリル基を持つ四本鎖ポリエチルビニルエーテル (Mn = 7200, Mw/Mn = 1.04) が得られた。

50

【0188】  $^1\text{H}$ NMRスペクトル (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) の測定値:  
 <末端アルコキシシリル四本鎖ポリエチルビニルエーテ\*

【0189】  
 【化26】



【0190】

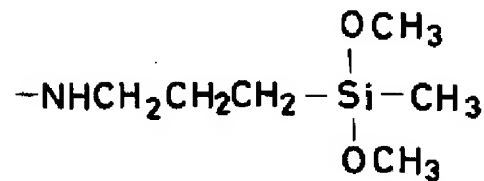
$\delta$  (ppm) : ピーク n 1.00 (12H,  $\text{CH}_3$ )  
 f + j 1.20 (12H,  $\text{CH}_3$ )  
 g + i 1.40~2.00 (16xH,  $-\text{CH}_2-$ )  
 a 2.10 (8H, シクロヘキサン環)  
 d, e, h, k 3.00~4.00  
 m 3.55 (24H,  $\text{OCH}_3$ )  
 c 4.10 (8H,  $-\text{CH}_2-$ )  
 b 6.75~7.00 (16H, 芳香族)  
 l 7.30 (16H, 芳香族)

#### 実施例 11

実施例 7 と同様の操作で重合を行ない、その後、1ml のアリルアミンの添加により重合を停止したところ、各末端にアリル基を持つ四本鎖ポリイソブチルビニルエーテル ( $M_n=7500$ ,  $M_w/M_n=1.03$ ) が得られた。ここに、メチルジメトキシシラン 1.0g と、塩化白金酸のイソプロパノール・テトラヒドロフラン溶液 1.0ml (塩化白金酸 0.001g を含む) とを加※

※え、80℃で3時間反応させた。その結果、各末端に、

【0191】  
 【化27】



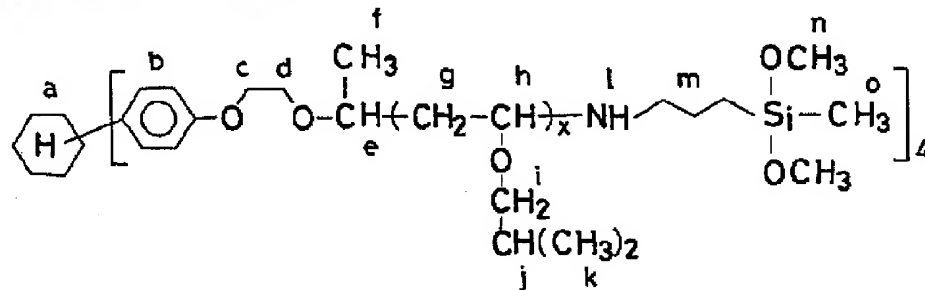
20

【0192】基を持つ下記構造式の三本枝星型ポリイソブチルビニルエーテルが得られた。

【0193】  $^1\text{H}$  NMRスペクトル (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) の測定値:

<末端アルコキシシリル四本鎖ポリイソブチルビニルエーテル>

【0194】  
 【化28】



【0195】  $\delta$  (ppm) : ピーク m 0.50~2.50 (24H,  $-\text{CH}_2-$ )  
 k 0.90 (24xH,  $\text{CH}_3$ )  
 o 1.00 (12H,  $\text{CH}_3$ )  
 f 1.20 (12H,  $\text{CH}_3$ )  
 g + j 1.40~2.00 (12xH,  $-\text{CH}_2-$ )  
 a 2.10~2.40 (8H, シクロヘキサン環)  
 d, e, h, i, l 3.00~4.00  
 n 3.55 (24H,  $\text{OCH}_3$ )  
 c 4.10 (8H,  $-\text{CH}_2-$ )  
 b 6.75~7.00 (16H, 芳香族)

#### 実施例 12

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したトルエン 50ml 中に、イソブチルビニルエーテルを 50ml (3.0モル/l) 溶解し、そこへ 25ml (モル/l) の 1,4-ジオキサンを添加し、溶液の温度を 0℃に保持した。そこへ、トルエンで希釈した 1,1,1-トリス[4-(2-ピロキシ)エトキシフェニル]エタン (参考例 2 の化合物) とトリフルオロ酢酸 ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) との付加体の 1モル/l のトルエン溶液 5ml (40ミリモル/l)、およびエチルアルミニウムジクロリドの 1モル/l のヘキサン溶液 5ml (ミリモル/l) をこの順で添加して重合を開始し、0℃で 50 0 分間重合を継続した。その後、1ml の 3-ピペラジ

51

ノプロピルメチルジメトキシシランの添加により重合を停止し、反応混合物から溶媒などを留去して、粘稠な液体を回収した。

【0196】その結果、各末端にメチルジメトキシシリル基を有する三本鎖星型ポリイソブチルビニルエーテル ( $M_n=7,500$ ,  $M_w/M_n=1.05$ ) が得られた。

#### 実施例13

実施例12と同様の操作で重合を行なった後、1mlのp-アミノフェニルメチルジメトキシシランの添加により重合を停止し、反応混合物から溶媒などを留去して、粘稠な液体を回収した。

【0197】その結果、各末端にメチルジメトキシシリル基を有する三本鎖星型ポリイソブチルビニルエーテル ( $M_n=7,400$ ,  $M_w/M_n=1.04$ ) が得られた。

#### 実施例14

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したトルエン50ml中に、エチルビニルエーテルを50ml (4.2モル/l) 溶解し、そこへ25mlの1,4-ジオキサンを添加し、溶液の温度を0℃に保持した。そこへ、トルエンで希釈した1,4-ジビニロキシエトキシベンゼン (表1の3番目の化合物) とトリフルオロ酢酸 ( $CF_3COOH$ ) との付加体の1モル/lのトルエン溶液5ml (40ミリモル/l)、およびエチルアルミニウムジクロリドの1モル/lのヘキサン溶液5ml (40ミリモル/l) をこの順で添加して重合を開始し、0℃で3時間重合を継続した。その後、1mlの3-ピペラジノプロピルトリメトキシシランの添加により重合を停止し、反応混合物から溶媒などを留去して、粘稠な液体を回収した。

【0198】その結果、両末端にトリメトキシシリル基を有する線状ポリエチルビニルエーテル ( $M_n=7,400$ ,  $M_w/M_n=1.03$ ) が得られた。

#### 【0199】実施例15

実施例14と同様の操作で重合を行なった後、1mlのp-アミノフェニルメチルジメトキシシランの添加により重合を停止し、反応混合物から溶媒などを留去して、粘稠な液体を回収した。

【0200】その結果、両末端にメチルジメトキシシリル基を有する線状ポリエチルビニルエーテル ( $M_n=7,400$ ,  $M_w/M_n=1.03$ ) が得られた。

#### 【0201】実施例16

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したトルエン50ml中に、イソブチルビニルエーテルを50ml (3.0モル/l) 溶解し、そこへ25mlの1,4-ジオキサンを添加し、溶液の温度を0℃に保持した。そこへ、トルエンで希釈した1,1,4,4-テトラキス[4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル]シクロヘキサン (参考例3の化合物) とトリフルオロ酢酸 ( $CF_3COOH$ )

52

との付加体の1モル/lのトルエン溶液5ml (40ミリモル/l)、およびエチルアルミニウムジクロリドの1モル/lのヘキサン溶液5ml (40ミリモル/l) をこの順で添加して重合を開始し、0℃で30分間重合を継続した。その後、1mlの3-ピペラジノプロピルメチルジメトキシシランの添加により重合を停止し、反応混合物から溶媒などを留去して、粘稠な液体を回収した。

【0202】その結果、各末端にメチルジメトキシシリル基を有する四本鎖星型ポリイソブチルビニルエーテル ( $M_n=7,400$ ,  $M_w/M_n=1.05$ ) が得られた。

#### 実施例17

実施例16と同様の操作で重合を行なった後、1mlのp-アミノフェニルメチルジメトキシシランの添加により重合を停止し、反応混合物から溶媒などを留去して、粘稠な液体を回収した。

【0203】その結果、各末端にメチルジメトキシシリル基を有する四本鎖星型ポリイソブチルビニルエーテル ( $M_n=7,100$ ,  $M_w/M_n=1.04$ ) が得られた。

#### 実施例18

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したトルエン50ml中に、エチルビニルエーテルを50ml (4.2モル/l) 溶解し、そこへ25mlの1,4-ジオキサンを添加し、溶液の温度を0℃に保持した。そこへ、トルエンで希釈した1,1,4,4-テトラキス[4-(2-プロペニロキシ)エトキシフェニル]シクロヘキサン (表9の2番目の化合物) とトリフルオロ酢酸 ( $CF_3COOH$ ) との付加体の1モル/lのトルエン溶液5ml (40ミリモル/l)、およびエチルアルミニウムジクロリドの1モル/lのヘキサン溶液5ml (40ミリモル/l) をこの順で添加して重合を開始し、0℃で3時間重合を継続した。その後、1mlの3-ピペラジノプロピルトリメトキシシランの添加により重合を停止し、反応混合物から溶媒などを留去して、粘稠な液体を回収した。

【0204】その結果、各末端にトリメトキシシリル基を有する四本鎖星型ポリエチルビニルエーテル ( $M_n=7,200$ ,  $M_w/M_n=1.04$ ) が得られた。

#### 【0205】実施例19

実施例18と同様の操作で重合を行なった後、1mlのp-アミノフェニルメチルジメトキシシランの添加により重合を停止し、反応混合物から溶媒などを留去して、粘稠な液体を回収した。

【0206】その結果、各末端にメチルジメトキシシリル基を有する四本鎖星型ポリエチルビニルエーテル ( $M_n=7,200$ ,  $M_w/M_n=1.04$ ) が得られた。

#### 【0207】実施例20

実施例12で得られたポリマー100重量部に対し、ビ

スフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名「エピコート828」）を20重量部加え、さらにジブチルスズラウレートを2重量部、およびジシアンジアミドを5重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を厚さ100 $\mu$ mになるようにシート基材に塗布し、湿度60%下で室温で1日放置後、130℃で3時間かけて硬化させ、接着剤シートを作成した。このシートについてSP粘着力、T剥離接着力および剪断接着力を測定した。

【0208】また、上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂の添加量を50重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

#### 【0209】実施例21

実施例13で得られたポリマー100重量部に対し、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名「エピコート152」）を20重量部加え、さらにジブチルスズラウレートを2重量部、およびトリエチレンテトラミンを5重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を厚さ100 $\mu$ mになるようにシート基材に塗布し、湿度60%下で50℃で3日間かけて硬化させ、接着剤シートを作成した。このシートの物理特性を実施例20と同様に測定した。

【0210】また、上記フェノールノボラック型エポキシ樹脂の添加量を50重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

#### 【0211】実施例22

実施例14で得られたポリマー100重量部に対し、上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂「エピコート828」を20重量部加え、さらにジブチルスズラウレートを2重量部、およびイソホロンジアミンを5重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を厚さ100 $\mu$ mになるようにシート基材に塗布し、湿度60%下で室温で50℃で3日間かけて硬化させ、接着剤シートを作成した。このシートの物理特性を実施例20と同様に測定した。

【0212】また、上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂の添加量を50重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

#### 【0213】実施例23

実施例15で得られたポリマー100重量部に対し、上記フェノールノボラック型エポキシ樹脂「エピコート152」を20重量部加え、さらにジブチルスズラウレ

ートを2重量部、およびBF<sub>3</sub>アミン錯体（Anchor Chemical Co. 製、商品名「アンカー1171」）を3重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を厚さ100 $\mu$ mになるようにシート基材に塗布し、湿度60%下で100℃で7時間かけて硬化させ、接着剤シートを作成した。このシートの物理特性を実施例20と同様に測定した。

【0214】また、上記フェノールノボラック型エポキシ樹脂の添加量を50重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

#### 【0215】比較例1

実施例12と同様の操作で重合を行なった後、1mlのメタノールの添加により重合を停止し、反応混合物から溶媒などを留去して、粘稠な液体を回収した。その結果、各末端にメトキシ基を有する三本鎖星型ポリイソブチルビニルエーテル（Mn=7,500、Mw/Mn=1.04）が得られた。

【0216】該ポリマー100重量部に対し、上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂「エピコート828」を20重量部加え、さらにジブチルスズラウレートを2重量部、およびジシアンジアミドを5重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を用い、実施例20と同様に接着剤シートを作成し、このシートの物理特性を測定した。

#### 【0217】比較例2

実施例15と同様の操作で重合を行なった後、1mlのメタノールの添加により重合を停止し、反応混合物から溶媒などを留去して、粘稠な液体を回収した。その結果、両末端にメトキシ基を有する線状ポリエチルビニルエーテル（Mn=7,300、Mw/Mn=1.04）が得られた。

【0218】該ポリマー100重量部に対し、上記フェノールノボラック型エポキシ樹脂「エピコート152」を20重量部加え、さらにジブチルスズラウレートを2重量部、およびBF<sub>3</sub>アミン錯体（Anchor Chemical Co. 社製、商品名「アンカー1171」）を3重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を用い、実施例23と同様に接着剤シートを作成し、このシートの物理特性を測定した。

【0219】これらの測定結果を表11に示す。

【0220】

【表11】

	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂 添 加 量 (部)	S P 粘着力 (g/15mm)	T 剥 離 接着力 (kg/25mm)	剪断接着力 (kg/cm <sup>2</sup> )
実施例20	エピコート 828	20	900	7.2	105
		50	910	7.5	120
実施例21	エピコート 152	20	900	7.3	130
		50	920	7.6	140
実施例22	エピコート 828	20	900	7.2	100
		50	930	7.4	115
実施例23	エピコート 152	20	900	7.3	125
		50	920	7.9	135
比較例1	エピコート 828	20	凝集破壊	0.5	85
比較例2	エピコート 152	20	凝集破壊	0.5	85

【0221】表11中、SP粘着力は、ステンレススチール板に幅15mmの試料を粘着し、さらに2kgのロールの5往復によって押圧し、15分間放置後、180度の折り返し角度で300mm/分の速度でステンレススチール板から剥離した時の強度を示すものであり、粘着力と凝縮力を表わす。

【0222】T剥離接着力は、離型処理した両面剥離紙の片面に接着剤組成物を塗布し、厚さ0.6mm、幅25mmのアルミニウム板に上記粘着シートを貼り合せ、離型紙を剥して他のアルミニウム板を貼り合せ、圧力2kg/cm<sup>2</sup>で2分間加圧して仮接着し、110℃で30分間の条件で加熱硬化を行なって試験片を用意し、この試験片についてASTMD-1876に準拠して測定した値である。

【0223】剪断接着力は、厚さ1.5mmの2枚のアルミ板の間に25mm×13mmの面積に上記粘着シートを貼り合せ、2kgのロールで5往復圧着し、110℃で30分間の条件で加熱硬化せしめた後ASTMD-1002に準拠して測定した。

【0224】

エピコート828：ビスフェノールA型エポキシ樹脂  
エピコート152：フェノールノボラック型エポキシ樹脂

実施例24

実施例16で得られたポリマー100重量部に対し、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名「エピコート828」）を20重量部加え、さらにジブチルスズラウレートと2重量部、およびジシアンジアミドを5重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を厚さ100μmになるようにシート基材に塗

布し、湿度60%下で室温で1日放置後、130℃で3時間かけて硬化させ、接着剤シートを作成した。このシートについてSP粘着力、T剥離接着力および剪断接着力を測定した。

【0225】また、上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂の添加量を50重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

【0226】実施例25

実施例17で得られたポリマー100重量部に対し、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名「エピコート152」）を20重量部加え、さらにジブチルスズラウレートを2重量部、およびトリエチレントラミンを5重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を厚さ100μmになるようにシート基材に塗布し、湿度60%下で50℃で3日間かけて硬化させ、接着剤シートを作成した。このシートの物理特性を実施例24と同様に測定した。

【0227】また、上記フェノールノボラック型エポキシ樹脂の添加量を50重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

【0228】実施例26

実施例18で得られたポリマー100重量部に対し、上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂「エピコート828」を20重量部加え、さらにジブチルスズラウレートを2重量部、およびイソホロンジアミンを5重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を厚さ100μmになるようにシート基材に塗布し、湿度60%下で室温で50℃で3日間かけて硬化させ、接着剤シートを作成した。このシートの物理特性を実施例24と同様に測定した。

【0229】また、上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂の添加量を50重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

#### 【0230】実施例27

実施例19で得られたポリマー100重量部に対し、上記フェノールノボラック型エポキシ樹脂「エピコート152」を20重量部加え、さらにジブチルスズラウレート

を2重量部、およびBF<sub>3</sub>アミン錯体(Anchor Chemical Co. 社製、商品名「アンカー1171」)を3重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を厚さ100

#### 【0231】比較例3

実施例16と同様の操作で重合を行なった後、1mlのメタノールの添加により重合を停止し、反応混合物から溶媒などを留去して、粘稠な液体を回収した。その結果、各末端にメトキシ基を有する四本鎖星型ポリイソブチルビニルエーテル(M<sub>n</sub>=7, 100、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.05)が得られた。

#### 【0232】比較例4

	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂 添加量 (部)	SP粘着力 (g/15mm)	T剥離 粘着力 (kg/25mm)	剪断粘着力 (kg/cm <sup>2</sup> )
実施例24	エピコート 828	20	1010	8.2	110
		50	1080	8.5	125
実施例25	エピコート 152	20	1110	8.1	135
		50	1150	8.4	145
実施例26	エピコート 828	20	1020	8.2	105
		50	1050	8.4	120
実施例27	エピコート 152	20	1120	8.3	115
		50	1180	8.8	130
比較例3	エピコート 828	20	凝集破壊	0.5	90
比較例4	エピコート 152	20	凝集破壊	0.5	90

【0238】SP粘着力、T剥離粘着力、剪断粘着力、エピコート828およびエピコート152は、表11のそれらと同じである。

#### 【0239】実施例28

実施例12で得られたポリマー100重量部に対し、n

\*フェノールA型エポキシ樹脂「エピコート828」を20重量部加え、さらにジブチルスズラウレートを2重量部、およびジシアンジアミドを5重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を用い、実施例24と同様に接着剤シートを作成し、このシートの物理特性を測定した。

#### 【0234】比較例4

実施例18と同様の操作で重合を行なった後、1mlのメタノールの添加により重合を停止し、反応混合物から溶媒などを留去して、粘稠な液体を回収した。その結果、各末端にメトキシ基を有する四本鎖星型ポリエチルビニルエーテル(M<sub>n</sub>=7, 200、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.04)が得られた。

【0235】該ポリマー100重量部に対し、上記フェノールノボラック型エポキシ樹脂「エピコート152」を20重量部加え、さらにジブチルスズラウレートを2重量部、およびBF<sub>3</sub>アミン錯体(Anchor Chemical Co. 社製、商品名「アンカー1171」)を3重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を用い、実施例24と同様に接着剤シートを作成し、このシートの物理特性を測定した。

【0236】これらの測定結果を表12に示す。

#### 【0237】

【表12】

ーブチルアクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/β-ヒドロキシエチルメタクリレート(60/35/5)共重合体A(M<sub>w</sub>=260,000、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=3.11)を200重量部加え、さらにジブチルスズラウレートを2重量部を加えた。得られた混合物を酢酸

エチルの40%溶液とした後、下塗り処理した厚さ35 $\mu$ mのポリエステルフィルムの片面に、糊厚が40 $\mu$ mになるように塗布し、乾燥して感圧性接着剤テープを作成した。このテープについてSP粘着力、ボールタックおよび保持力を測定した。

【0240】また、上記共重合体Aの添加量を800重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

#### 【0241】実施例29

実施例13で得られたポリマー100重量部に対し、n-ブチルアクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/アクリル酸/ヒドロキシプロピルアクリレート(55/30/10/5)共重合体B(Mw=24,000、Mw/Mn=2.80)を200重量部加え、さらにジブチルスズマレートを2重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を用いて、実施例28と同じ操作で接着剤テープを作成した。このシートの物理特性を実施例28と同様に測定した。

【0242】また、上記共重合体Bの添加量を800重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

#### 【0243】実施例30

実施例14で得られたポリマー100重量部に対し、実施例28のものと同じ共重合体Aを200重量部加え、さらにジブチルスズマレートを2重量部加え、全体を\*

\*混合した。得られた混合物を用いて、実施例28と同じ操作で接着剤テープを作成した。このシートの物理特性を実施例28と同様に測定した。

【0244】また、上記共重合体Bの添加量を800重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

#### 【0245】実施例31

実施例15で得られたポリマー100重量部に対し、実施例29のものと同じ共重合体Bを200重量部加え、さらにジブチルスズマレートを2重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を用いて、実施例28と同じ操作で接着剤テープを作成した。このシートの物理特性を実施例28と同様に測定した。

【0246】また、上記共重合体Bの添加量を800重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

#### 【0247】比較例5

実施例28の共重合体Aを単独で用い、その他の点を実施例28と同じにし、物理特性の測定を行なった。

#### 【0248】比較例6

実施例29の共重合体Bを単独で用い、その他の点を実施例29と同じにし、物理特性を測定した。

【0249】これらの測定結果を表13に示す。

【0250】

【表13】

	共重合体添加量 (部)	SP粘着力 (g/15mm)	ボールタック (1/32インチ)	保持力(分)	
				40℃	80℃
実施例28	A 200	900	12	>5000	>1000
	A 800	900	12	>5000	>1000
実施例29	B 200	1010	12	>5000	>1000
	B 800	1200	12	>5000	>1000
実施例30	A 200	920	12	>5000	>1000
	A 800	930	12	>5000	>1000
実施例31	B 200	940	12	>5000	>1000
	B 800	960	12	>5000	>1000
比較例5	A 単独	凝集破壊	12	25	10
比較例6	B 単独	凝集破壊	12	25	10

【0251】表13中、共重合体添加量は、ポリアルケニルエーテル100重量部に対する(メタ)アクリル酸エステル共重合体の添加量である。

【0252】SP粘着力は表11のそれと同じである。

【0253】ボールタックはJ. Dow法によるものであり、粘着力を表わす。

【0254】保持力は、ステンレススチール板に試料をその粘着面の寸法が幅25mm、長さ25mmとなるように粘着し、さらに2kgのロールの1往復によって押圧し、15分間放置した後、ステンレススチール板の一端を固定し、試料の他端に500g(80℃の雰囲気の場合)、1kg(40℃の雰囲気の場合)の錘を吊し、錘が



落下する迄の時間でもって示した値であり、凝集力を表わす。

【0255】共重合体A：n-ブチルアクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／β-ヒドロキシエチルメタクリレート（60／35／5、Mw=260,000、Mw/Mn=3.11）

共重合体B：n-ブチルアクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／アクリル酸／ヒドロキシプロピルアクリレート（55／30／10／5、Mw=24,000、Mw/Mn=2.80）

#### 実施例32

実施例16で得られたポリマー100重量部に対し、n-ブチルアクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／β-ヒドロキシエチルメタクリレート（60／35／5）共重合体A（Mw=260,000、Mw/Mn=3.11）を200重量部加え、さらにジブチルスズマレートを2重量部を加えた。得られた混合物を酢酸エチルの40%溶液とした後、下塗り処理した厚さ35μmのポリエステルフィルムの片面に、糊厚が40μmになるように塗布し、乾燥して感圧性接着剤テープを作成した。このテープについてSP粘着力、ボールタルクおよび保持力を測定した。

【0256】また、上記共重合体Aの添加量を800重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

#### 【0257】実施例33

実施例17で得られたポリマー100重量部に対し、n-ブチルアクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／アクリル酸／ヒドロキシプロピルアクリレート（55／30／10／5）共重合体B（Mw=24,000、Mw/Mn=2.80）を200重量部加え、さらにジブチルスズマレートを2重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を用いて、実施例32と同じ操作で接着剤テープを作成した。このシートの物理特性を

実施例32と同様に測定した。

【0258】また、上記共重合体Bの添加量を800重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

#### 【0259】実施例34

実施例18で得られたポリマー100重量部に対し、実施例32のものと同一共重合体Aを200重量部加え、さらにジブチルスズマレートを2重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を用いて、実施例32と同じ操作で接着剤テープを作成した。このシートの物理特性を実施例32と同様に測定した。

【0260】また、上記共重合体Bの添加量を800重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

#### 【0261】実施例35

実施例19で得られたポリマー100重量部に対し、実施例33のものと同一共重合体Bを200重量部加え、さらにジブチルスズマレートを2重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を用いて、実施例32と同じ操作で接着剤テープを作成した。このシートの物理特性を実施例32と同様に測定した。

【0262】また、上記共重合体Bの添加量を800重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

#### 【0263】比較例7

実施例32の共重合体Aを単独で用い、その他の点を実施例32と同じにし、物理特性の測定を行なった。

#### 【0264】比較例6

実施例33の共重合体Bを単独で用い、その他の点を実施例33と同じにし、物理特性を測定した。

【0265】これらの測定結果を表14に示す。

【0266】

【表14】

	共重合体添加量 (部)	S P粘着力 (g/15mm)	ボールタック (1/32 ｲﾝﾁ)	保持力 (分)	
				40℃	80℃
実施例32	A 200	1320	12	>5000	>1000
	A 800	1220	12	>5000	>1000
実施例33	B 200	1450	12	>5000	>1000
	B 800	1260	12	>5000	>1000
実施例34	A 200	1330	12	>5000	>1000
	A 800	1210	12	>5000	>1000
実施例35	B 200	1410	12	>5000	>1000
	B 800	1250	12	>5000	>1000
比較例7	A 単独	凝集破壊	12	25	10
比較例8	B 単独	凝集破壊	12	25	10

【0267】表14中、共重合体添加量、S P粘着力、ボールタック、保持力、共重合体Aおよび共重合体Bは、表13のそれらと同じである。

#### 【0268】実施例36

実施例12で得られたポリマー100重量部に対し、エステルガムA（ロジン系、荒川科学社製）を30重量部加え、さらにジブチルスズマレートを2重量部を加えた。得られた混合物を厚さ35 $\mu$ mのポリエステルフィルムの片面に、糊厚が40 $\mu$ mになるように塗布し、湿度60%下で温度90℃で10分間熱風硬化させ、感圧性接着テープを作成した。このテープについてS P粘着力、ボールタックおよび保持力を測定した。

【0269】また、上記エステルガムAの添加量を0、80、および120重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

#### 【0270】実施例37

実施例13で得られたポリマー100重量部に対し、Y SレジンPx（ $\beta$ -ピネン重合体、安原油脂）を30重量部加え、さらにジブチルスズマレートを2重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を用いて、実施例36と同じ操作で接着剤テープを作成した。このシートの物理特性を実施例36と同様に測定した。

【0271】また、上記Y SレジンPxの添加量を80重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

#### 【0272】実施例38

実施例14で得られたポリマー100重量部に対し、エスコレッツ1103U（石油系、エッソ化学社製）を30重量部加え、さらにジブチルスズマレートを2重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を用いて、実施例36と同じ操作で接着剤テープを作成した。このシートの物理特性を実施例36と同様に測定した。

トの物理特性を実施例36と同様に測定した。

【0273】また、上記エスコレッツ1103Uの添加量を0、80、および120重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

#### 【0274】実施例39

実施例15で得られたポリマー100重量部に対し、ハイレッツT-100X（石油系、三井石油化学社製）部加え、さらにジブチルスズマレートを2重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を用いて、実施例36と同じ操作で接着剤テープを作成した。このシートの物理特性を実施例36と同様に測定した。

【0275】また、上記ハイレッツT-100Xの添加量を80重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

#### 【0276】比較例9

実施例12と同様の操作で重合を行なった後、1mlのメタノールの添加により重合を停止し、反応混合物から溶媒などを留去して、粘稠な液体を回収した。その結果、各末端にメトキシ基を有する三本鎖星型ポリイソブチルビニルエーテル（ $M_n=7,300$ 、 $M_w/M_n=1.03$ ）が得られた。

【0277】該ポリマー100重量部に対し、Y SレジンPx（ $\beta$ -ピネン重合体、安原油脂）を30重量部加え、さらにジブチルスズマレートを2重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を用いて、実施例36と同じ操作で接着剤テープを作成した。このシートの物理特性を実施例36と同様に測定した。

【0278】また、上記Y SレジンPxの添加量を80重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

【0279】これらの測定結果を表15に示す。

【0280】

【表15】

	粘着付与樹脂	粘着付与樹脂添加量(部)	SP粘着力(g/15mm)	ボールタック(1/32インチ)	保持力(分)	
					40℃	80℃
実施例36	エステルガムA	0	450	4	225	>1000
		30	980	12	>5000	>1000
		80	1020	12	>5000	>1000
		120	凝集破壊	12	25	15
実施例37	YSレジンPx	30	920	12	>5000	>1000
		80	930	12	>5000	>1000
実施例38	エスコレッツ1103U	0	420	4	230	>1000
		30	910	13	>5000	>1000
		80	960	13	>5000	>1000
		120	凝集破壊	13	30	20
実施例39	ハイレッツT-100x	30	900	13	>5000	>1000
		80	940	13	>5000	>1000
比較例9	YSレジンPx	30	凝集破壊	12	25	10
		80	凝集破壊	12	25	15

【0281】表15中、共重合体添加量、SP粘着力、ボールタックおよび保持力は、表13のそれらと同じである。

【0282】SP粘着力、ボールタックおよび保持力は、表13のそれらと同じである。

【0283】

エステルガムA：ロジン系粘着付与樹脂、荒川化学社製  
YSレジンPx：β-ピネン重合体粘着付与樹脂、安原油脂

エスコレッツ1103U：石油系粘着付与樹脂、エッソ化学社製

ハイレッツT-100X：石油系粘着付与樹脂、三井石油化学社製

実施例40

実施例16で得られたポリマー100重量部に対し、エステルガムA（ロジン系、荒川化学社製）を30重量部加え、さらにジブチルスズマレートを2重量部を加えた。得られた混合物を厚さ35μmのポリエステルフィルムの片面に、糊厚が40μmになるように塗布し、湿度60%下で温度90℃で10分間熱風硬化させ、感圧性接着テープを作成した。このテープについてSP粘着力、ボールタックおよび保持力を測定した。

【0284】また、上記エステルガムAの添加量を0、80、および120重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

【0285】実施例41

実施例17で得られたポリマー100重量部に対し、YSレジンPx（β-ピネン重合体、安原油脂）を30重量部加え、さらにジブチルスズマレートを2重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を用いて、実施例

40と同じ操作で接着剤テープを作成した。このシートの物理特性を実施例40と同様に測定した。

【0286】また、上記YSレジンPxの添加量を80重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

【0287】実施例42

実施例18で得られたポリマー100重量部に対し、エスコレッツ1103U（石油系、エッソ化学社製）を30重量部加え、さらにジブチルスズマレートを2重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を用いて、実施例40と同じ操作で接着剤テープを作成した。このシートの物理特性を実施例40と同様に測定した。

【0288】また、上記エスコレッツ1103Uの添加量を0、80、および120重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

【0289】実施例43

実施例19で得られたポリマー100重量部に対し、ハイレッツT-100X（石油系、三井石油化学社製）部加え、さらにジブチルスズマレートを2重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を用いて、実施例40と同じ操作で接着剤テープを作成した。このシートの物理特性を実施例40と同様に測定した。

【0290】また、上記ハイレッツT-100Xの添加量を80重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

【0291】実施例44

実施例11で得られたポリマー100重量部に対し、エステルガムA（ロジン系、荒川化学社製）を30重量部加え、さらにジブチルスズマレートを2重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を用いて、実施例

40と同じ操作で接着剤テープを作成した。このシートの物理特性を実施例40と同様に測定した。

【0292】また、上記エステルガムAの添加量を80重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

#### 【0293】比較例10

実施例16と同様の操作で重合を行なった後、1mlのメタノールの添加により重合を停止し、反応混合物から溶媒などを留去して、粘稠な液体を回収した。その結果、各末端にメトキシ基を有する四本鎖星型ポリイソブチルビニルエーテル ( $M_n=7,300$ 、 $M_w/M_n=1.03$ ) が得られた。

\*【0294】該ポリマー100重量部に対し、YSレジンPx ( $\beta$ -ピネン重合体、安原油脂) を30重量部加え、さらにジブチルスズマレートを2重量部加え、全体を混合した。得られた混合物を用いて、実施例40と同じ操作で接着剤テープを作成した。このシートの物理特性を実施例40と同様に測定した。

【0295】また、上記YSレジンPxの添加量を80重量部に変え、その他を上記と同様に行ない、上記測定を行なった。

【0296】これらの測定結果を表16に示す。

【0297】

\*【表16】

	粘着付与樹脂	粘着付与樹脂添加量 (部)	SP粘着力 (g/15mm)	ボールタック (1/32 ｲﾝﾁ)	保持力 (分)	
					40℃	80℃
実施例40	エステルガムA	0	500	4	210	>1000
		30	1010	12	>5000	>1000
		80	1030	12	>5000	>1000
		120	凝集破壊	12	20	15
実施例41	YSレジンPx	30	1030	12	>5000	>1000
		80	1050	12	>5000	>1000
実施例42	エスコレッツ1103U	0	520	4	180	>1000
		30	1030	11	>5000	>1000
		80	1050	11	>5000	>1000
		120	凝集破壊	11	25	15
実施例43	ハイレツT-100x	30	980	12	>5000	>1000
		80	1000	12	>5000	>1000
実施例44	エステルガムA	30	1000	12	>5000	>1000
		80	1010	12	>5000	>1000
比較例10	YSレジンPx	30	凝集破壊	12	20	12
		80	凝集破壊	12	20	13

【0298】表16中、SP粘着力、ボールタックおよび保持力は、表13のそれらと同じである。

【0299】エステルガムA、YSレジンPx、エスコレッツ1103UおよびハイレツT-100Xは、表15のそれらと同じである。

#### 【0300】実施例45

実施例12で得られたポリマー100重量部に対し、塩素化パラフィン (塩素含量40%) 20重量部、二酸化チタン20重量部、炭酸カルシウム50重量部を加えて、配合物を3本ロールで混合した。

【0301】この混合物にジブチルスズマレートを2重量部を加えてさらに混合し、混合物を温度23℃で60%温度下で7日間硬化させて厚さ2mmの硬化物シートを作成した。

【0302】このシートについてJIS6301に従って引張り試験を行なったところ、破断時強度15.2kg

/cm<sup>2</sup>、破断時伸び450%という結果が得られた。さらに、500時間曝露試験を行なったが、白化や亀裂は生じなかった。

#### 【0303】実施例46

実施例13で得られたポリマー100重量部に対し、リン酸トリクレジル20重量部、カーボンブラック20重量部、無水ケイ酸50重量部を加えて、配合物を3本ロールで混合した。得られた混合物を用いて実施例45と同じ操作で硬化物シートを作成し、引張り試験を行なったところ、破断時強度13.1kg/cm<sup>2</sup>、破断時伸び480%という結果が得られた。さらに500時間曝露試験を行なったが、白化や亀裂は生じなかった。

#### 【0304】実施例47

実施例14で得られたポリマー100重量部に対し、フタル酸ジオクチル20重量部、二酸化チタン20重量部、炭酸マグネシウム50重量部を加えて、配合物を3

本ロールで混合した。得られた混合物を用いて実施例45と同じ操作で硬化物シートを作成し、引張り試験を行なったところ、破断時強度11.2kg/cm<sup>2</sup>、破断時伸び600%という結果が得られた。さらに500時間曝露試験を行なったが、白化や亀裂は生じなかった。

#### 【0305】実施例48

実施例15で得られたポリマー100重量部に対し、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート20重量部、カーボンブラック20重量部、タルク50重量部を加えて、配合物を3本ロールで混合した。得られた混合物を用いて実施例45と同じ操作で硬化物シートを作成し、引張り試験を行なったところ、破断時強度12.4kg/cm<sup>2</sup>、破断時伸び550%という結果が得られた。さらに500時間曝露試験を行なったが、白化や亀裂は生じなかった。

#### 【0306】比較例11

樹脂として、両末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド(Mn=7,400、Mw/Mn=1.03)を用い、該重合体100重量部に対して、実施例48と同様の添加物質を加え、配合物を3本ロールで混合した。得られた混合物を用いて実施例45と同じ操作で硬化物シートを作成し、引張り試験を行なったところ、破断時強度11.3kg/cm<sup>2</sup>、破断時伸び480%という結果が得られた。さらに500時間曝露試験を行なったところ、硬化物表面全体に長さ5mmまでの亀裂が生じた。

#### 【0307】実施例49

実施例16で得られたポリマー100重量部に対し、塩素化パラフィン(塩素含量40%)20重量部、二酸化チタン20重量部、炭酸カルシウム50重量部を加えて、配合物を3本ロールで混合した。

【0308】この混合物にジブチルスズマレエート2重量部を加えてさらに混合し、混合物を温度23℃で60%温度下で7日間硬化させて厚さ2mmの硬化物シートを作成した。

【0309】このシートについてJIS6301に従って引張り試験を行なったところ、破断時強度20.2kg/cm<sup>2</sup>、破断時伸び280%という結果が得られた。さらに、500時間曝露試験を行なったが、白化や亀裂は生じなかった。

#### 【0310】実施例50

実施例17で得られたポリマー100重量部に対し、リン酸トリクレジル20重量部、カーボンブラック20重量部、無水ケイ酸50重量部を加えて、配合物を3本ロールで混合した。得られた混合物を用いて実施例49と

同じ操作で硬化物シートを作成し、引張り試験を行なったところ、破断時強度21.3kg/cm<sup>2</sup>、破断時伸び260%という結果が得られた。さらに500時間曝露試験を行なったが、白化や亀裂は生じなかった。

#### 【0311】実施例51

実施例18で得られたポリマー100重量部に対し、フタル酸ジオクチル20重量部、二酸化チタン20重量部、炭酸マグネシウム50重量部を加えて、配合物を3本ロールで混合した。得られた混合物を用いて実施例49と同じ操作で硬化物シートを作成し、引張り試験を行なったところ、破断時強度26.5kg/cm<sup>2</sup>、破断時伸び210%という結果が得られた。さらに500時間曝露試験を行なったが、白化や亀裂は生じなかった。

#### 【0312】実施例52

実施例19で得られたポリマー100重量部に対し、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート20重量部、カーボンブラック20重量部、タルク50重量部を加えて、配合物を3本ロールで混合した。得られた混合物を用いて実施例49と同じ操作で硬化物シートを作成し、引張り試験を行なったところ、破断時強度24.3kg/cm<sup>2</sup>、破断時伸び240%という結果が得られた。さらに500時間曝露試験を行なったが、白化や亀裂は生じなかった。

#### 【0313】実施例53

実施例11で得られたポリマー100重量部に対し、塩素化パラフィン(塩素含量40%)20重量部、二酸化チタン20重量部、炭酸カルシウム50重量部を加えて、配合物を3本ロールで混合した。得られた混合物を用いて実施例49と同じ操作で硬化物シートを作成し、引張り試験を行なったところ、破断時強度19.1kg/cm<sup>2</sup>、破断時伸び320%という結果が得られた。さらに500時間曝露試験を行なったが、白化や亀裂は生じなかった。

#### 【0314】比較例11

樹脂として、両末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド(Mn=7,400、Mw/Mn=1.03)を用い、該重合体100重量部に対して、実施例52と同様の添加物質を加え、配合物を3本ロールで混合した。得られた混合物を用いて実施例49と同じ操作で硬化物シートを作成し、引張り試験を行なったところ、破断時強度11.3kg/cm<sup>2</sup>、破断時伸び480%という結果が得られた。さらに500時間曝露試験を行なったところ、硬化物表面全体に長さ5mmまでの亀裂が生じた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 3/10		G 9159-4H		
		Z 9159-4H		